

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**HIDROTERMALNA SINTEZA IN STRUKTURNA
KARAKTERIZACIJA SVEŽIH TER TOPLOTNO
OBDELANIH TITANATNIH NANOCEVK**

DIPLOMSKO DELO

Veronika Rihar

Mentorja: dr. Boštjan Erjavec, prof. dr. Albin Pintar

Nova Gorica, 2014

IZJAVA

Izjavljam, da je diplomsko delo rezultat lastnega raziskovalnega dela. Rezultati, ki so nastali v okviru skupnega raziskovanja z drugimi raziskovalci, ali so jih prispevali drugi raziskovalci (strokovnjaki), so eksplicitno prikazani oziroma navedeni (citirani) v diplomskem delu.

Veronika Rihar

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorjema prof. dr. Albinu Pintarju in dr. Boštjanu Erjavcu za usmerjanje in strokovno pomoč pri delu v laboratoriju ter pisanju. Iskrena zahvala gre tudi moji družini, ki je v času študija in nastajanja diplomskega dela verjela vame in me spodbujala.

POVZETEK

Titanatne nanocевke so bile izhodiščni material za pripravo TiO_2 delcev različnih velikosti, oblik in kristalnih struktur. Titanatni nanodelci cevastih oblik so bili pripravljani po alkalni hidrotermalni sintezni poti (24-urna reakcija med TiO_2 delci in 10 M NaOH pri 130 °C) v visokotlačnem šaržnem reaktorju s teflonskim vložkom. Visoka specifična površina, oblika in struktura titanatnih nanocевk se s segrevanjem pri visokih temperaturah znatno spremenijo, s tem tudi fizikalnokemijske lastnosti, ki pridejo do izraza pri uporabi TiO_2 delcev v različnih proizvodih. Cilj pričujočega diplomskega dela je bil temeljito preučiti in opisati strukturne, morfološke in površinske lastnosti izhodiščnega vzorca ter zlasti fizikalnokemijske spremembe, ki nastopijo s temperaturno obdelavo termolabilnih titanatnih nanocевk. Uporabljene analize metode so bile rentgenska praškovna difrakcija, presečna in vrstična elektronska mikroskopija, dušikova porozimetrija ter helijeva piknometrija. Z omenjenimi metodami je bilo potrjeno, da so titanatne nanocевke z notranjim premerom 3,5 nm in strukturo $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 3 - 6$) produkt hidrotermalne sinteze. Toplotna obdelava pri 400 °C je povzročila pretvorbo cevaste oblike in večslojne strukture v nanopalčke anatazne strukture. Pretvorba je bila pri višjih temperaturah kalcinacije (1 h pri 500, 600 ali 700 °C) še bolj izrazita in je vsakokrat potekala preko metastabilne faze $\text{TiO}_2(\text{B})$. Pri enourni kalcinaciji na 700 °C lahko, sodeč po rezultatih helijeve piknometrije, pride do nastanka zametkov rutila.

ABSTRACT

Titanate nanotubes were a precursor for the preparation of TiO_2 particles of different sizes, forms and crystal structures. Titanate nanoparticles in a form of tubes were prepared via alkaline hydrothermal synthesis route (24 h reaction between TiO_2 particles and 10 M NaOH at 130 °C) in a high pressure batch reactor equipped with a PTFE insert. High specific surface area, shape and structure of titanate nanotubes change significantly when heated at high temperatures, affecting physico-chemical properties of titanate nanoparticles needed in different applications. The main goal of this thesis was to thoroughly study and define structural, morphological and surface properties of as-synthesised titanate nanotubes, and especially physico-chemical changes caused by high temperature treatment. The analytical methods used were X-ray powder diffraction, transmission and scanning electronic microscopy, nitrogen porosimetry, and helium pycnometry. It was confirmed that hydrothermal synthesis produces titanate nanotubes with inner diameter of 3.5 nm and structure $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 3 - 6$). Thermal treatment at 400 °C caused transformation of tubular form and multilayer structure into anatase nanorod structures. Transformation at higher temperatures (1 h at 500, 600 or 700 °C) was increasingly more pronounced and always traversed metastable phase $\text{TiO}_2(\text{B})$. According to results of helium pycnometry, there might be traces of rutile present after calcination at 700 °C.

KAZALO VSEBINE

POVZETEK	iv
ABSTRACT	iv
KAZALO VSEBINE	v
SEZNAM SLIK	vii
SEZNAM OKRAJŠAV	ix
UVOD	1
TEORETIČNI DEL	2
Titan	2
Nanotehnologija	2
Nanostrukture	4
TiO ₂ kristalne strukture	5
Pretvorba anataza v rutil	6
Zgodovina titanatnih (nano)materialov	7
Uporaba	7
Metode sinteze titanatnih nanocevk	9
Alkalna hidrotermalna sinteza	10
Metode karakterizacije	11
Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)	11
Dušikova porozimetrija	13
Helijeva piknometrija	18
Vrstična (SEM) ter presečna (TEM) elektronska mikroskopija	20
Pregled rezultatov drugih raziskav z našimi metodami	20
Kristalna struktura	20
Specifična površina	21
Poroznost	22

Oblika delcev	22
Gostota	22
PRAKTIČNI DEL.....	24
Sinteza titanatnih nanocevk po alkalni hidrotermalni metodi.....	24
Kalcinacija	25
Helijeva piknometrija	25
Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)	26
Vrstična (SEM) in presečna elektronska mikroskopija (TEM)	26
Dušikova porozimetrija	26
REZULTATI IN RAZPRAVA.....	28
Presečna elektronska mikroskopija (TEM)	28
Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)	29
Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)	31
Scherrerjeva enačba - velikost kristalitov	32
Dušikova adsorpcija	32
BET specifična površina	32
Prostornina in premer por	34
Tip poroznosti	35
Porazdelitev velikosti por – BJH.....	36
Helijeva piknometrija – Skeletna gostota	38
Zanesljivost meritev s helijevim piknometrom	39
ZAKLJUČEK.....	41
VIRI	42

SEZNAM SLIK

Slika 1: Velikosti izbranih objektov na nivoju mikro in nanometrov (Jones in sod., 2011)	3
Slika 2: Razporeditev TiO_6 oktaedrov v anatazu in rutilu. V anatazu so oktaedri povezani s štirimi robovi in v rutilu z dvema (Hanaor in Sorrell, 2011).....	5
Slika 3: Projekcija idealizirane strukture $\text{TiO}_2(\text{B})$ po [010] ravnini (Marchand in sod., 1980)	6
Slika 4. Odboj rentgenskih žarkov na atomih v kristalu (Yap in Barron, 2013).....	12
Slika 5: IUPAC-ova klasifikacija sorpcijskih izoterm (Lowell in sod., 2004; str. 13)	14
Slika 6: Klasifikacija histereznih zank po IUPAC-u (Lowell in sod., 2004; str. 44).....	17
Slika 7: Poenostavljena shema plinskega piknometra (Micromeritics, 2011)	18
Slika 8: Visokotlačni reaktor Berghof BR-100.....	24
Slika 9: Helijev piknometer AccuPyc II 1340	25
Slika 10: Dušikova porozimetrija, Micromeritics Tristar II 3020.....	27
Slika 11: TEM posnetek nekalciniranih titanatnih nanocevk	28
Slika 12: TEM posnetek nanocevk, kalciniranih na 500 °C.....	28
Slika 13: SEM posnetki TiO_2 vzorcev, kalciniranih na (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C in (e) 700 °C	29
Slika 14: SEM posnetka izhodiščnega TiO_2 , Degussa P25 (levo) in nekalciniranih nanocevk (desno)	30
Slika 15: Rentgenska praškovna difrakcija titanatnih vzorcev	31
Slika 16: BET specifična površina titanatnih vzorcev (barvni stolpci) ter velikost kristalitov (črni krogi)	33
Slika 17: Sprememba celokupne prostornine por in povprečnega premera por glede na temperaturo obdelave vzorca.....	33
Slika 18: Adsorpcijske in desorpcijske izoterme TiO_2 vzorcev in prekursorja TiO_2 P25 Degussa	35
Slika 19: Razporeditev velikosti por po BJH metodi: prostornina por (cm^3/g) v odvisnosti od premera por ($10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$).....	36
Slika 20: Razporeditev velikosti por po BJH metodi: površina por (m^2/g) v odvisnosti od premera por ($10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$).....	37
Slika 21: Gostota vzorcev titanatnih materialov, merjena s helijevo piknometrijo	37

Slika 22: Ponovitve merjenja gostote vzorca, kalciniranega na 700 °C	39
--	----

SEZNAM OKRAJŠAV

BJH = Barrett-Joyner-Halenda analiza velikosti por

DSSC = fotovoltaične sončne celice (dye sensitised solar cell)

NT = nanocevke (nanotubes)

psig = funt na kvadratno inčo (pound per square inch)

PTFE = politetrafluoroetilen

S_{BET} = specifična površina po Brunauer-Emmett-Teller metodi

SEM = vrstična (scanning) elektronska mikroskopija

TEM = presevna (transmission) elektronska mikroskopija

TNP = titanatni nanodelci (titanate nanoparticles)

TNR = titanatne nanopalčke (titanate nanorods)

TNT = titanatne nanocevke (titanate nanotubes)

XRD = rentgenska praškovna difrakcija

UVOD

Nanotehnologija preučuje materiale, ki so sestavljeni iz nanodelcev z merami pod 100 nm. Zaradi svoje velikosti imajo nanomateriali specifično površino, ki je večja od istih materialov večjih dimenzij. Ta lastnost je bistvenega pomena pri mnogih uporabah, ki izkoriščajo procese na površini, kot sta kataliza in adsorpcija.

Eno izmed obširnejših poglavij, ki spadajo pod okrilje nanotehnologije, so tudi podolgovati nanodelci v obliki cevk, t.j. nanocevke (NT). Veliko pozornosti je posvečene ogljikovim NT, ki kažejo velik potencial na področju elektrotehnike. Obstaja širok nabor anorganskih nanocev ter njihovih različic, ki jih pridobimo z dopiranjem tujih elementov.

Titanov dioksid je med drugim fotokatalizator, ki absorbira UV svetlobo in posledično kaže potencial v mnogih različnih uporabah, kot so npr. katalizatorji, sončne celice, pigmenti, itd. Z iskanjem drugačnih oblik, ki še dodatno povečajo specifično površino, se razvijajo nove, bolj učinkovite okoljske tehnologije. Poleg tega bi lahko nanocevke in nanopalčke zaradi specifičnih fizikalno-kemijskih lastnosti odločilno pripomogle k napredku na področju fotovoltaike.

Alkalna hidrotermalna sintezna pot predstavlja relativno poceni in enostaven način priprave titanatnih nanocev. Tako dobljene nanocevke so nepritrjene in neorientirane, zato kažejo možnost uporabe v različnih katalitskih procesih.

Iz predhodne raziskave (Jeršin, 2012) sem izbrala najbolj učinkovit katalizator za katalitsko mokro oksidacijo vodne raztopine bisfenola A in z izbranimi metodami poskušala čimbolje okarakterizirati material ter njegovo strukturno transformacijo med temperaturnimi obdelavami pri 300, 400, 500, 600 ter 700 °C.

Elektronska mikroskopija da informacije o obliki in strukturi nanodelcev. Na posnetkih presečne elektronske mikroskopije se nanopalčke in nanocevke dobro ločijo med seboj. Kvalitativno lahko ocenimo razmerje med dolžino in širino. Vrstična elektronska mikroskopija nam da večjo sliko homogenosti nanooblik oziroma učinkovitost sinteze nanocev.

Rentgenska praškovna difrakcija (XRD) zazna ponavljajoče razdalje med atomi, t.j. kristalne rešetke; tako zazna le kristalinične materiale in le, če so kristaliti dovolj veliki. Zaradi mnogoterosti kristaliničnih oblik TiO_2 je ta podatek zelo pomemben, saj se faze med seboj razlikujejo v učinkovitostih pri posameznih aplikacijah.

Pomembno informacijo o titanatnih materialih, specifično površino, dobimo z dušikovo porozimetrijo. Specifična površina je bila izračunana z BET algoritmom. Iz istih meritev sem z BJH algoritmom dobila tudi podatke o razporeditvi velikosti por ter s tem notranji premer nanocev.

Helijeva piknometrija je znana po natančnih meritvah skeletne gostote. Poleg same informacije o gostoti materialov meritve gostote pridejo prav tudi, ker s primerjavo s teoretičnimi gostotami kristalnih faz nakažejo kristalno strukturo materiala in s tem komplementarno dopolnjujejo meritve XRD.

Z izbranimi metodami sem določila širok nabor značilnosti titanatnih nanocev in materialov, ki so nastali iz njih.

TEORETIČNI DEL

Titan

Titan je element z atomskim številom 22 in atomsko maso 47,867. Je deveti najpogostejši element in drugi najpogostejši prehodni element (takoj za železom); v zemeljski skorji ga je 0,63 % (6320 ppm).

Njegova nahajališča so zelo razpršena. Prisoten je v mnogih silikatnih materialih. Ti so pogosto bolj odporni na erozijo in se tako akumulirajo v obalnih nanosih, ki jih je ekonomsko upravičeno izkoriščati. Najpogostejši tako prisoten mineral je ilmenit (FeTiO_3), ki je črn peščen material. Druga najpogostejša oblika v naravi je rutil (TiO_2).

Titan je blesteča, srebrnkasta kovina. V primerjavi z večino drugih kovin je slab prevodnik toplote in električne energije. Tali se relativno visoko, pri temperaturi nad $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Greenwood in Earnshaw, 1998).

Pri visokih temperaturah reagira neposredno z vsemi nekovinami in če se ga ne segreva v odsotnosti zraka, bo zagotovo onesnažen s kisikom, dušikom in ogljikom. Takšne nečistoče močno vplivajo na mehanske lastnosti, saj povzročajo krhkost kovine. Vsemu navkljub pa je zaradi tvorbe goste, sprijete oksidne plasti, izjemno odporen na korozijo. Razen fluorovodikove kisline, anorganske kisline pri sobni temperaturi nimajo izrazitega učinka na kovinski titan (Greenwood in Earnshaw, 1998).

Visoka reaktivnost otežuje proizvodnjo titana. Tako imenovani Krollov proces zahteva izjemne energijske vložke za potek reakcije. V poznih 60-ih je okoli 80 % proizvedenega titana porabila letalska in vesoljska industrija (Bavykin in Walsh, 2010).

Glavni prednosti titana sta nizka gostota (~57 % gostote jekla) ter zelo dobra mehanska trdnost. Zlitina z malo aluminija ali kositra ima izmed vseh inženirskih kovin največje razmerje med trdnostjo in težo (Greenwood in Earnshaw, 1998).

Najpomembnejše oksidacijsko število titana v oksidu je +4. Nižja oksidacijska števila zlahka prehajajo v stanje +4, vendar so jasno prisotna, kar kaže značilno prehodno naravo kovine (Greenwood in Earnshaw, 1998).

Nanotehnologija

Nanotehnologijo lahko opredelimo kot študijo dogajanj in manipulacije materialov na nanometrski ravni. Prav tako nanotehnologija vključuje načrtovanje, sintezo, karakterizacijo in uporabo struktur, naprav in sistemov preko nadzora oblike in velikosti na nanometrski velikostni ravni.

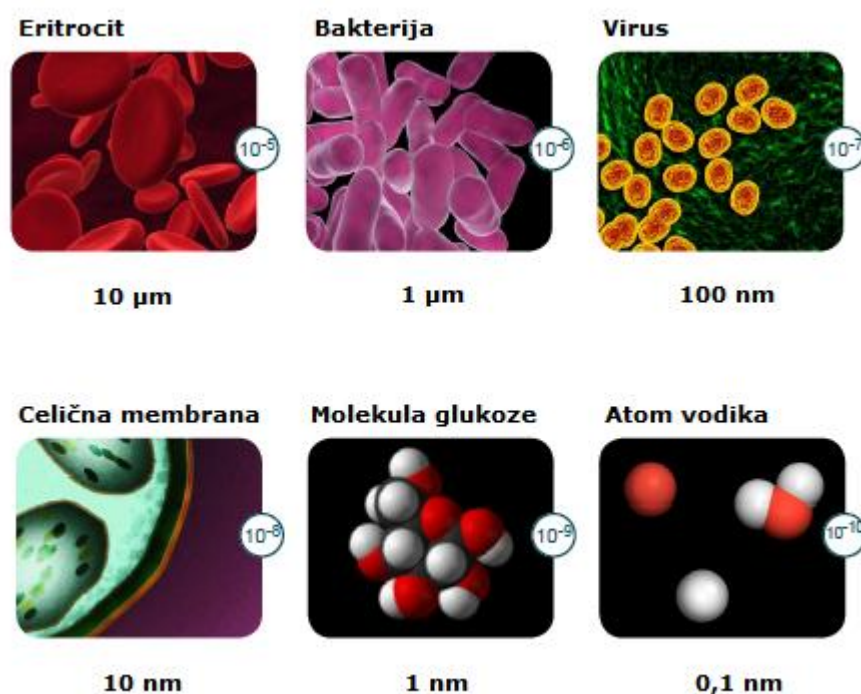
Predpona nano v metričnem sistemu enot predstavlja vrednost 10^{-9} . Območje nanotehnologije je opredeljeno med 1 in 100 nm, kar pomeni, da preučujemo materijo na atomskem, molekulskem in makromolekulskem nivoju. Za predstavbo, eritrocit je širok približno 7000 nm, virus okoli 150 nm, DNA po širini 2 nm in molekula vode slabih 0,3 nm (Slika 1).

Nanostrukturirani materiali so trdne snovi, ki imajo vsaj eno dimenzijo notranje ali površinske strukture na nanoravni. Spodnjo mejo v velikosti predstavljajo atomi, katerih dimenzije se v povprečju gibljejo okoli 0,2 nm.

Nanomateriali se še vedno temeljno razlikujejo v kemijskih lastnostih, medtem ko jim velikost doda dve ključni novi fizikalni lastnosti.

(i) Povečana specifična površina je razmerje med površino in maso delca. Ob manjšanju velikosti delcev se večja delež atomov na površini v primerjavi s tistimi v notranjosti, kar še posebno vpliva na procese, ki se dogajajo na površini, kot je npr. kataliza. Povečana specifična površina lahko bistveno spremeni ali ojača lastnosti materiala, kot so reaktivnost, trdnost, električne karakteristike ipd.

Na obnašanje materiala lahko pri določenih velikostih vplivajo tudi (ii) kvantni učinki. To lahko vpliva na optične, električne in magnetne lastnosti, še posebno, ko se bližamo spodnji velikostni meji (Royal Society, 2004).



Slika 1: Velikosti izbranih objektov na nivoju mikro in nanometrov (Jones in sod., 2011)

Nanotehnologija v pravem pomenu besede obstaja šele od 80-ih let 20. stoletja, torej zadnjih 30 let, kar je posledica izboljšane ločljivosti, zanesljivosti in dostopnosti elektronske mikroskopije ter novo odkritih elektronskih naprav, kot na primer vrstični tunnelski mikroskop (scanning tunneling microscope - 1982) in mikroskop na atomsko silo (atomic force microscope - 1986) (Bavykin in Walsh, 2010).

Medtem ko so ogljikove nanocevke preučevane predvsem za rabo v mikroelektroniki, je uporaba anorganskih nanocevk (predvsem sulfidov in kovinskih oksidov) razširjena

na druga specifična področja, kot so biomedicina, fotoelektronika, elektrokemija, itd. Med vsemi oksidi prehodnih kovin je TiO_2 najbolj preučevan (z več kot 40000 objavami v zadnjih desetih letih) in je s tem ena najbolj preučevanih snovi v znanosti o materialih (Roy in sod., 2011).

Fizikalno-kemijske lastnosti nanomaterialov so bistveno drugačne od makromaterialov enake kemijske sestave, kar odpira možnosti pri razvoju materialov z drugačnimi in celo načrtovanimi lastnostmi. To zahteva nadaljnji razvoj metod kontroliranja velikosti, oblike, kristalne strukture in površinskih lastnosti za proizvodnjo materialov z željenimi lastnostmi.

Nanostrukture

Poimenovanje posameznih oblik nanomaterialov zaradi kratkotrajnega obstoja te znanosti še ni poenoteno in se zato v literaturi razlikuje od avtorja do avtorja. Bavykin in Walsh (2010), ki sta v knjižni obliki naredila pregled stanja znanosti titanatnih nanocevk (TNT), sta tudi predlagala standardna poimenovanja posameznih oblik, ki so tudi uporabljena v pričujoči diplomski nalogi.

Nanocevke (pogosto tudi nanozvitki): dolgi cilindrični delci s podolžno poro v centralni legi. Razmerje dolžina/premer je nad 10 in lahko doseže nekaj tisoč. Nanocevke so ponavadi ravne z relativno enakomernim premerom.

Nanoploščice: lahko so enoslojne ali večslojne, ki sestojijo iz večih konjugiranih enoslojnih plasti. Običajno debelina nanoploščic ne presega 10 nm, medtem ko je širina in dolžina presežata 100 nm. Ponavadi se pojavijo v zgodnji fazi sinteze nanocevk ter kot nečistoče v končnem produktu alkalne hidrotermalne sinteze.

Nanopalčke (tudi nanožice): delci dolgih cilindričnih oblik, ki nimajo sredinsko centrirane votline. Nanožice so običajno daljše od nanopalčk. Obe obliki sta brez notranje večslojne strukture, ki je značilna za nanovlakna. Razmerje dolžina/premer je podobno nanocevkam.

Nanovlakna (tudi nanotrakovi): ravni ali ukrivljeni, dolgi titanati. Pogosto imajo dobro kristaliničnost. Dolžina (kristalna ravnina [001]) je lahko več 10 μm , medtem ko je širina (kristalna ravnina [100] ali [010]) med 10 in 100 nm. Razmerje dolžina/premer dosega vrednosti več tisoč.

Nanodelec: delci, pri katerih nobena dimenzija ne izstopa. V idealnem primeru se približajo kroglasti obliki.

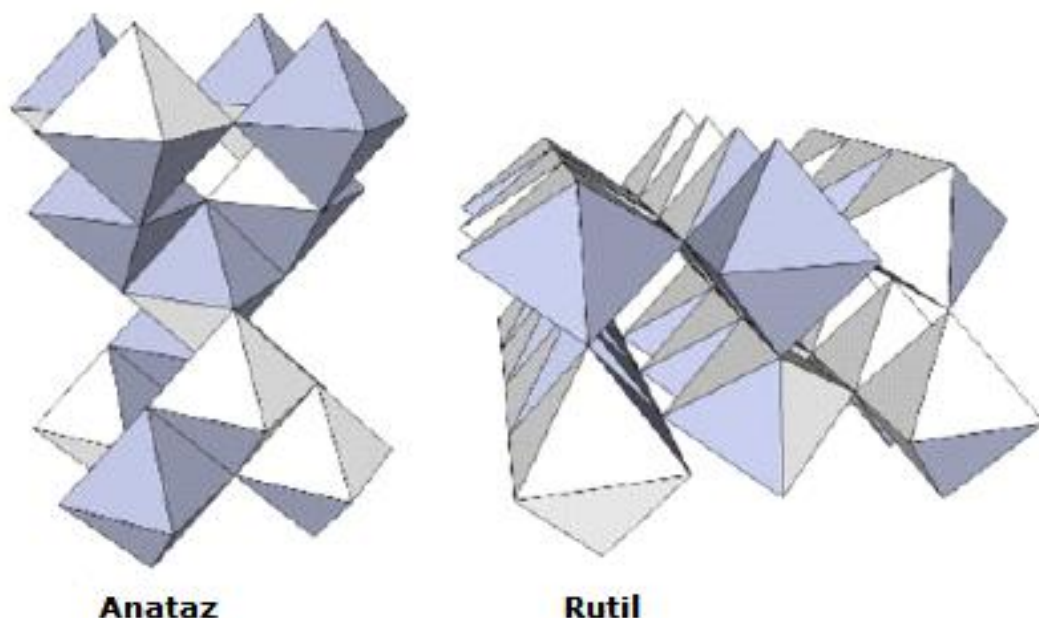
Aglomerat: posamezne nepritrjene oblike, kot so nanocevke ali nanovlakna, aglomerirajo v sekundarno strukturo, aglomerat.

Vse oblike titanatnih nanodelcev z velikim razmerjem med dolžino in širino, kot so na primer nanocevke, nanovlakna ter nanopalčke, se imenujejo z enotnim izrazom »paličasti titanati« (ang. elongated titanates).

TiO₂ kristalne strukture

Titanov dioksid, edini v naravi prisoten oksid titana, obstaja v šestih jasno ločenih polimorfih, od katerih trije najbolj znani, rutil, anataz in brukit, obstajajo v naravi. Prav tako so že v naravi odkrili polimorf TiO₂(B), vključen v kristale anataza (Banfield, 1991). Rutil je termodinamsko stabilna faza, medtem ko so anataz, TiO₂(B) in brukit metastabilni. Slednjega je težko sintetizirati, zato je manj pogosto predmet znanstvenih študij.

Anataz in rutil imata oba tetragonalno kristalno strukturo. V obeh modifikacijah je v kristalni mreži en titanov atom oktaedrično koordiniran s šestimi kisikovimi atomi ter vsak kisikov atom trikotno obdan s tremi titanovimi atomi. Posledica povezovanj oktaedrov preko različnih oglišč in robov so različne modifikacije (Slika 2) in njihove lastnosti. Rutil ima gosto kristalno strukturo in zato večjo gostoto v primerjavi z anatazom ter posledično večjo trdnost. Gostota anataza je 3,897 g/cm³, rutila pa 4,250 g/cm³ (Hanaor in Sorrell, 2011).



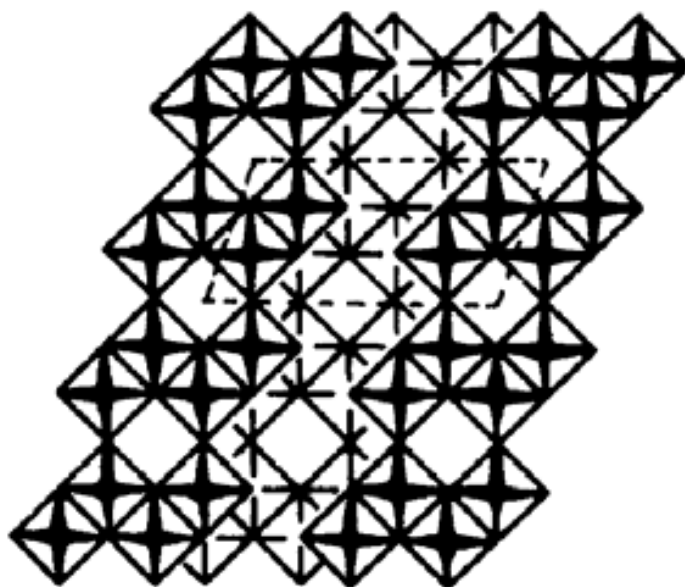
Slika 2: Razporeditev TiO₆ oktaedrov v anatazu in rutilu. V anatazu so oktaedri povezani s štirimi robovi in v rutilu z dvema (Hanaor in Sorrell, 2011)

Za potrebe pričujoče diplomske naloge je pomembna tudi manj znana faza TiO₂(B). Pri rentgenski praškovni difrakciji (XRD) se lahko to fazo, zaradi šibkih uklonskih vrhov, spregleda in se material zmotno opredeli za amorfno fazo, kar pomeni, da je lahko pri titanatnih materialih pogostejša, kot se ji pripisuje (Morgado in sod., 2006).

TiO₂(B) se zaradi slabše termodinamske stabilnosti pri 550 °C nepovratno pretvori v anataz (Banfield in sod., 1991, Morgado in sod., 2006). Struktura TiO₂(B) je sistematsko sorodna anatazu (Banfield in sod. 1991). Tako kot anataz in rutil, tudi

TiO₂(B) sestavljajo TiO₆ oktaedri, povezani preko robov in oglišč (Slika 3), vendar je po strukturi manj kompakten od njiju. Njegova gostota je 3,64 g/cm³ (Marchand, 1980).

V katero modifikacijo se bodo oktaedri razporedili, je predvsem odvisno od hitrosti kristalizacije. Če je ta manjša, lahko neposredno nastane rutil. S strukturne perspektive je verjeten razlog temu lažje urejanje TiO₆ oktaedrov v anatazno konstrukcijo, ki je manj prisiljena v primerjavi z rutilom. S termodinamskega vidika je razlog hitrejša rekristalizacije anataza manjša površinska prosta energija tega polimorfa. Pri različnih metodah sinteze TiO₂ struktur je, zaradi same časovne učinkovitosti produkcije, ponavadi prvotna kristalna faza anataz (Hanaor in Sorrell, 2011).



Slika 3: Projekcija idealizirane strukture TiO₂(B) po [010] ravnini (Marchand in sod., 1980)

Pretvorba anataza v rutil

Termodinamske študije so pokazale, da je rutil pri vseh temperaturah in tlakih bolj stabilen od anataza. To pomeni, da je pretvorba v rutil ireverzibilna. Za merljivo hitro pretvorbo anataza v rutil je potrebna zadostna termična energija, ki olajša preurejanje atomov. Študije temperature pretvorbe dajejo velik razpon rezultatov, vendar je kljub temu mogoče narediti splošen zaključek, da se pri zračni atmosferi in odsotnosti dopantov ali nečistoč pretvorba začne pri 600 °C.

Pretvorba je še olajšana, če je struktura manj toga, kar povzročajo praznine na mestih kisikovih atomov. To je opazno pri kalcinacijah v različnih atmosferah. Torej, v atmosferi s primanjkljajem kisika bo pretvorba izrazito pospešena. Zato temperatura, pri kateri poteče pretvorba iz anataza v rutil, variira v območju od 400 do 1200 °C, odvisno od metode določanja temperature prehoda, izhodiščnih materialov (velikosti, oblike in površine delcev), prisotnosti nečistoč ali dopantov ter metod obdelave vzorca.

Pretvorba anataza v rutil ni trenutna, ampak poteka postopoma, ker je rekonstruktivna. Zrna rutila se debelijo na račun sosednjega anataza, dokler ne zadanejo drug ob drugega. Takšno povečanje zrn povzroči zmanjšanje specifične površine, kar posledično poslabša nekatere fizikalno-kemijske lastnosti, npr. fotokatalitično aktivnost (Hanaor in Sorrell, 2011).

Zgodovina titanatnih (nano)materialov

TiO₂ je široko uporaben material, ki je nestrupen, okolju prijazen in odporen na korozijo. Pogosto se ga uporablja v barvah, belih pigmentih in kremah za zaščito pred soncem. Visoka kemijska stabilnost omogoča izjemno biokompatibilnost (za rabo v medicini), še bolj pomembne pa so specifične fotoelektrokemijske lastnosti tega oksida (Roy in sod., 2011). TiO₂ je polprevodnik s širokim prepovedanim pasom. Ker je energijska razlika med prevodnim in valenčnim pasom precejšnja (3,2 eV pri anatazu), absorbira le visoko-energijska valovanja (UV svetloba) in ima zato majhno učinkovitost pri izkoriščanju sončne energije (Grätzel, 2001).

Prelomni točki v uporabi TiO₂ sta odkritje cepljenja vode na TiO₂ elektrodi leta 1972 (Fujishima in Honda, 1972) ter uporaba TiO₂ za pretvorbo sončne energije v električno, v 80-ih in 90-ih letih prejšnjega stoletja (Grätzel, 2001).

Prvotno uporabljani TiO₂ materiali so bili nepaličasti, kroglasti nanodelci (NP), nanešeni s sol-gel in drugimi metodami na določeno površino, v primeru sončnih celic, na elektrodo. Leta 1998 so Kasuga in sod. odkrili alkalno hidrotermalno sintezno pot za sintezo titanatnih struktur s cevasto obliko. V nasprotju z ogljikovimi se titanatne nanocevice sintetizira hitro, z enostavno metodo in cenovno dostopnimi vstopnimi materiali.

Uporaba

Paličasti titanati imajo pri izkoriščanju fotovoltaičnih in elektrokemijskih lastnosti dodatne prednosti pred kroglastimi TiO₂ nanodelci in v splošnem prispevajo k večji učinkovitosti naprav.

Glavna lastnost, ki omogoča nanocevkam dodatno uporabnost, je velika specifična površina, vključno z mezoporoznostjo (pore med 2 - 50 nm). Protonirane nanocevice (s splošno kemijsko formulo H₂Ti_nO_{2n+1}) so hidrofilne in imajo sposobnost ionske izmenjave s kationi. Zaradi strukturno vezane vode so dober prevodnik protonov in zmerno dober prevodnik elektronov. V slednjem so boljše od anataza. Kot polprevodniki imajo protonirani titanati občutno večji prepovedani pas, 3,87 eV (Bavykin in Walsh, 2010), v primerjavi z anatazom (3,2 eV) ali rutilom (3,0 eV), kar sicer samo po sebi vodi v manjšo fotokatalitično aktivnost (Hanaor in Sorrell, 2011).

Heterogena kataliza: Mezoporozni materiali so pogosto uporabljeni v heterogenih katalitskih procesih kot nosilci aktivnih kovin. Velika specifična površina osnovnega materiala (nosilca) omogoča dobro disperzijo katalizatorja, medtem ko odprta mezoporozna struktura zagotavlja učinkovit prenos reaktantov in produktov.

K pozicioniranju kationskih katalizatorjev prispeva tudi dobra ionsko-izmenjevalna kapaciteta protoniranih titanatnih nanocevk, kjer kationi zamenjajo protone. Ionska

izmenjava omogoča vezavo večje količine kovinskih ionov v primerjavi z adsorpcijo na površini. Naknadna kalcinacija in porušitev cevaste strukture lahko prispevata k še boljši disperziji katalizatorja.

Litijevi ionski akumulatorji: Paličasti titanati so obetavni materiali za negativne elektrode (katode) v litijevih ionskih akumulatorjih zaradi svoje odprte, mezoporozne strukture, dobrega prenosa litijevih ionov in ionsko-izmenjevalnih lastnosti. Poleg tega imajo v primerjavi z ogljikovo negativno elektrodo prednosti glede trajnosti naboja in varnosti tekom celotne proizvodnje.

Princip shranjevanja električnega naboja v titanatnih nanostrukturah: Kapaciteta, t.j. količina naboja, baterij ali akumulatorjev je v osnovi odvisna od mase pozitivne oziroma negativne elektrode. V primeru litijevih ionskih akumulatorjev je tako ključnega pomena količina litijevih ionov, ki so shranjeni v materialu. Študije so za vse paličaste titanate pokazale višjo kapaciteto vgrajenih litijevih ionov v primerjavi s komercialnim TiO_2 P25 Degussa.

Med polnjenjem se v protoniranih titanatnih nanocevkah ter nanovlaknih litijevi ioni iz raztopine interkalirajo med plastmi, medtem ko v primeru neplastovitih struktur, kot so nanocevke, nanopaličice in nanovlakna $\text{TiO}_2(\text{B})$ ter anataza, pride do difuzije litijevih ionov znotraj manjših tunelov v kristalinih $\text{TiO}_2(\text{B})$ oziroma anataza. Pri protoniranih titanatnih nanocevkah poteče tudi ionska izmenjava litija s protoni, zaradi česar je začetna kapaciteta sprostitve naboja večja, vendar s časom upade na podobno raven kot pri TiO_2 strukturah, ki nimajo protonov za ionsko izmenjavo (Bavykin in Walsh, 2009).

Heterogena fotokataliza: Fotokatalitska aktivnost TiO_2 nanodelcev izhaja iz sposobnosti absorpcije UV svetlobe, ki povzroči nastanek prostih radikalov na površini delcev. Slednji pospešujejo kemijske reakcije, npr. oksidacijo v vodi topnih organskih onesnažil. Fotokatalitsko aktivnost TiO_2 nanodelcev se s pridom uporablja pri sončnih celicah, cepljenju vode na kisik in vodik (kot potencialno gorivo prihodnosti), oksidaciji organskih snovi, torej za čiščenje odpadne vode in čiščenje zraka, ter za razne samočistilne premaze (Hanaor in Sorrell, 2011).

Najboljši titanatni fotokatalizatorji imajo naslednje značilnosti:

- Visoka kristaliničnost, ki zmanjša rekombinacijo fotogeneriranih nosilcev naboja
- Visoka specifična površina, ki omogoča večje število mest za potek reakcije
- Površina, bogata z OH skupinami, ki omogočajo tvorbo OH radikalov

Paličastim titanatom pripisujemo vse tri zgoraj naštet lastnosti.

Anatazni nanodelci in nanopaličke, ki nastanejo s kalcinacijo protoniranih nanocevk na $400\text{ }^\circ\text{C}$, imajo boljšo fotokatalitsko aktivnost kot nekalcinirani delci, ter boljšo kot nadalje kalcinirani na višjih temperaturah, ker imajo slednji manjšo specifično površino ter nimajo več OH skupin na površini (Bavykin in Walsh, 2009).

Najboljše aktivnosti omogočajo sinergijski učinki mešanih faz TiO_2 , kot sta rutil in anataz, še boljše rezultate pa obeta mešanica anataza in $\text{TiO}_2(\text{B})$, ki nastane pri kalcinaciji nanocevk na $400\text{ }^\circ\text{C}$ (Kuo in sod., 2007).

Komercialno se že uporabljajo fotokatalitski TiO_2 premazi za stekla, kot samočistilne površine, ki se ne zameglijo (to omogoča hidrofilnost oziroma omočljivost). Premazi iz paličastih titanatov kažejo še boljšo omočljivost, saj je zaradi paličaste oblike povečana hrapavost površine, kar lahko da manjši stični kot med premazom in kapljo tekočine (Miyachi in Tokudome, 2007).

- **Foto-elektrokemijske sončne celice (DSSC – dye sensitised solar cell):** Molekula barvila, ki je adsorbirana na površino materiala (TiO_2), se foto vzbudi in na polprevodnik (TiO_2) sprosti elektron, ki se potem prenese na elektrodo. Oksidirana oblika molekule barvila se nato reducira z jodovimi ioni iz elektrolitske raztopine.

Nanocевke imajo izrazit negativni površinski naboj v primerjavi z običajnimi TiO_2 nanodelci (TNP), kar predstavlja prednost pri adsorpciji barvila. Na elektrodi tvorijo gosto enojno plast, ki absorbira svetlobo in je tako bistveno tanjša v primerjavi z nekaj mikrometri pri TNP. Zaradi krajše razdalje pri difuziji elektronov se zviša učinkovitost zbiranja naboja. Ta se zaradi manjšega stika z elektrolitsko raztopino ohrani dlje časa, kar omogoča večji električni potencial. Po sposobnosti zbiranja naboja so tako najslabši TNP, nato nanocевke (TNT), ter najboljše nanopalčke (TNR).

Prednost nanocevk je tudi v podolgovati obliki delcev, ki omogoča neposredno pot elektronom od kraja nastanka k ponoru, kar izboljša njihov prenos ter učinkovitost zbiranja naboja.

Kljub temu sta koncept in izdelava DSSC optimizirani za TNP elektrodo, ki dobro prenaša toplotno obdelavo pri visokih temperaturah (konvencionalna priprava je pri $450\text{ }^{\circ}\text{C}$). Zaradi pomanjkanja kontrole nad orientiranostjo nanostrukturiranih titanatov tako pripravljene nanocevke oziroma anatazne nanopalčke (TNR) niso dosegle izrazitih prednosti (Bavykin in Walsh, 2009).

Metode sinteze titanatnih nanocevk

Obstajata dva osnovna načina sinteze nanomaterialov. Pri »top-down« pristopih se material odstranjuje iz večje osnove, npr. pri klesanju, drobljenju ipd. Nastanek nanocevk pri anodizaciji titana domnevno poteka po tem principu. Nasprotni pristop pa je »bottom-up«, kjer se nanostrukture izgrajujejo iz manjših enot, ponavadi raztopljenih atomov oz. (titanatnih) molekul, npr. pri precipitaciji, depoziciji oziroma pri šablonskih metodah sinteze titanatnih nanocevk, ter nenazadnje tudi pri alkalni hidrotermalni metodi, ki je bila uporabljena v tem diplomskem delu.

Šablonska metoda lahko uporablja širok nabor predlog za nastanek različnih materialov na nano in mikromerilu. Željeni material nanese na izbrano predlogo, ki se jo nato odstrani. Uporabi se lahko različne metode, kot so sol-gel, elektrodepozicija, kemijska parna depozicija, depozicija atomske plasti itd. Nastali nanomateriali posnemajo oblikovne lastnosti predloge, kar dela to metodo zelo prilagodljivo glede oblike in velikosti materialov. Pomembna prednost tako nastalih titanatnih nanocevk je večja oblikovna enotnost (Bae in sod., 2008).

Anodizacija titana je sintezna metoda, ki temelji na elektrokemijski oksidaciji (koroziji) tanke plasti titana. Po vsej plasti od vrha do dna nastanejo heksagonalno urejene

cevaste pore oziroma usmerjene TiO_2 nanocevk, ki so pritrjene na površino. S tem ko je odpravljena slabost naključne usmerjenosti ter neenakomerne dolžine nanocevk, je mogoča izraba prednosti 1D strukture za elektrotehnične potrebe. Po drugi strani te nanocevk nimajo velike specifične površine (Roy in sod., 2011).

Alkalna hidrotermalna sinteza

Metodo so odkrili leta 1998 (Kasuga in sodelavci, 1998). Njena glavna prednost je izvedljivost v široko dostopnih laboratorijskih pogojih ter posledično nizka cena proizvodnje. Slabosti so lahko naključna usmerjenost nanocevk ter širok razpon njihovih dimenzij.

TiO_2 se raztopi v 10 M NaOH v PTFE reaktorju pri povišanih temperaturah, v našem primeru 130 °C, sicer se v različnih študijah omenja območje od 110 do 150 °C. Nastane $(\text{Na,H})_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$. Sledi spiranje z 0,1 M HCl ter ultračisto vodo, pri čemer poteče protonacija; natrij se zamenja z vodikom. Uporabi se lahko katerokoli kristalinično obliko TiO_2 (anataz, rutil, brukit) ali amorfni TiO_2 .

Tako pridobljene nanocevk imajo večplastno zgradbo, z 2 do 10 (tipično 4) stenami, razdalja med stenami je približno 0,72 nm pri protonirani obliki. Notranji premer je med 2 - 20 nm, večina cev je odprtih na obeh straneh. Premer je stalen po dolžini.

Po aksialnem prerezu se večkrat vidi asimetrično število sten oziroma v radialnem prerezu nepopoln spoj obeh koncev. Nanocevk so dolge tudi več mikronov. Združujejo se v aglomerate.

Pri temperaturah sinteze nad 170 °C nastajajo nanovlakna s širino 20 - 200 nm. Pri protonirani obliki imajo enako plastovito strukturo kot nanocevk, s plastmi oddaljenimi med seboj 0,72 nm (Bavykin in Walsh, 2010).

Mehanizem rasti

Razumevanje nastanka in rasti nanocevk pomembno prispeva k napredku raziskav, tako v namene optimizacije industrijske proizvodnje kot tudi pri raziskavah sorodnih materialov.

Reakcija domnevno poteka v nekaj stopnjah:

1. Počasno raztapljanje izhodiščne oblike TiO_2 , pri čemer se cepijo Ti-O-Ti vezi in se poruši 3D struktura.
2. Rekristalizacija v 2D strukture, nastanek nanoploščic. V vmesni stopnji nastanejo Ti-O-Na in Ti-OH skupine. Sledi preureditev v ravnine, katerih osnovni gradniki so TiO_6 oktaedri, med ravninami pa se nahajajo Na^+ in OH^- ioni.
3. Zvijanje nanoploščic v cevaste strukture. Ravnine TiO_6 oktaedrov se zvijejo v dolge zvitke, ki so tekom celotne dolžine votli po sredini. Govorimo o 1D strukturi.

4. Rast nanocevk po dolžini.
5. Izmenjava natrijevih ionov s protoni (vodikovimi ioni) med spiranjem s kislino (protonacija) (Bavykin in sod., 2006).

Pogoj za nastanek nanocevk je torej predhodni nastanek izoliranih nanoploščic. Vzrok zvijanja je lahko asimetrično kemijsko okolje na obeh straneh nanoploščic ali interni stres v večplastnih nanoploščicah zaradi razlik v širini (Bavykin in Walsh, 2010).

Nanoploščice lahko v končni fazi postanejo oziroma ostanejo nanovlakna namesto nanocevk, če se namesto NaOH uporabi KOH ali temperatura 170 °C in več. V teh primerih je kristalizacija tako hitra, da se nastale nanoploščice, zaradi svoje debeline, ne morejo zviti. Prav tako se lahko bolj intenzivni pogoji ali daljši čas sinteze končajo z nanovlakni namesto nanocevkami, ker so slednje, zaradi večje površine ter večjih stresov v kristalni rešetki, termodinamično manj stabilne (Bavykin in Walsh, 2010).

Obdelava nanocevk

Kalcinacija oziroma žganje je segrevanje nad temperaturo, pri kateri predvidoma pride do ključnih sprememb v materialu. Ima lahko različne učinke: lahko pride do povečanja prevodnosti, material se lahko zmehča, napetosti v strukturi se sprostijo, struktura lahko postane bolj homogena ipd. (Won in sod., 2001).

Pomembno je poznati obnašanje nanocevk pri različnih temperaturah, saj nekatere potencialne uporabe materialov zahtevajo operacije pri višjih temperaturah.

Pri žganju titanatnih nanocevk pride do počasne dehidracije začetnega materiala, kar povzroči zmanjšanje razmika med plastmi v NT. Nad kritično temperaturo se spremeni nanostruktura, cevasta struktura se izgubi in nastanejo nanopalčke (Bavykin in Walsh, 2009).

Metode karakterizacije

Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)

Rentgenska praškovna difrakcija (X-ray diffraction - XRD) je pomembno prispevala k poznavanju razporeditve in ureditve atomov v kristaliničnih materialih ter posledično k boljšemu razumevanju fizikalnih lastnosti trdnih snovi. Rentgenska difrakcija je edina analizna metoda, sposobna podati kvalitativno in kvantitativno informacijo o posameznih kristalnih strukturah v trdnem vzorcu. Vzorca ne poškoduje.

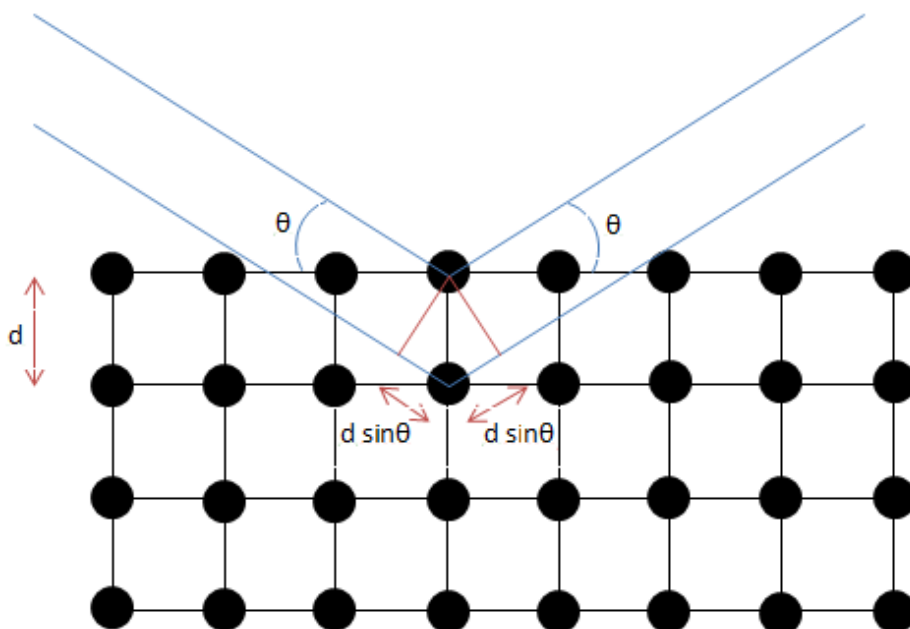
Metoda temelji na tem, da ima vsaka kristalinična snov svoj značilen graf rentgenske difrakcije (difraktogram), t.i. prstni odtis oz. »fingerprint«. Identifikacija zvrsti iz vzorca praškovne difrakcije temelji na uklonskih kotih in njihovih relativnih intenzitetah. Primerjava intenzitet s standardi nam da kvantitativni podatek.

Difrakcija X žarkov

Ko primarni X žarki zadanejo plast atomov na površini kristala pri določenem uklonskem kotu, se elastično ali neelastično razpršijo. V primeru elastičnega sipanja se odbijejo in širijo v vseh smereh. Del rentgenske svetlobe preide prvo plast ter se odbije od naslednje. Zaradi odboja od večih centrov pršenja (elektronov na različnih kristalnih ravninah s pripadajočimi razdaljami d) pride, celokupno gledano, do interference, po podobnem principu kot pri uklonu svetlobe na mrežici. Nastane sekundarni žarek, katerega zazna detektor (Skoog in sod., 1998).

Pogoj za rentgenski uklon:

- Razdalja med plastmi atomov (d) mora biti enake velikostne stopnje kot valovna dolžina rentgenskih žarkov.
- Centri pršenja morajo biti razporejeni enakomerno.



Slika 4. Odboj rentgenskih žarkov na atomih v kristalu (Yap in Barron, 2013)

Braggov zakon

Uklonski kot je določen z medploskovno razdaljo (d) (Slika 4). S pomočjo Braggove enačbe je razdalja d izračunana iz valovne dolžine vira in izmerjenega kota Θ . Intenziteta črte je odvisna od števila in vrste atomskih odbojnih centrov v vsakem nizu ploskev.

X žarki se odbijejo od kristalita le, če kot vpada oziroma odboja Θ ustreza enačbi (1), pri vseh ostalih kotih pride do destruktivne interference, kjer ni opaznega odboja X žarkov (Skoog in sod., 1998).

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (1)$$

n ... je večkratnik valovne dolžine in je vedno celo število

λ ... predstavlja valovno dolžino, s katero analiziramo vzorec

d ... medploskovna razdalja

θ ... kot, pri katerem se žarek odbije, ko trči ob kristalno ravnino - zaradi mrežaste strukture se žarki odbijajo pod različnimi koti.

Posebnosti na nano ravni

Kristalna struktura titan dioksidnih in titanatnih nanocevk je še nezadovoljivo preučena zaradi nekaterih težav:

- Veliko število kristalnih modifikacij TiO_2 (anataz, rutil, brukit, itd.) kot tudi njegovih protoniranih oblik.
- Majhnost kristalitov (nanodelci) pomeni tudi relativno malo za uklon ustreznih površin, zaradi česar se uklonski vrhovi širijo.
- Ukrivljenost kristalnih površin pri nanocevkah povzroči širjenje vrhov določenih Millerjevih indeksov in s tem težjo razlago grafov.
- Metastabilnost strukture in kristalne faze, ki se lahko močno spreminjata tekom priprave materialov (Bavykin in Walsh, 2010).

Določanje velikosti delcev iz podatkov XRD

Pri dobro kristaliziranih snoveh so vrhovi grafa rentgenske difrakcije črte brez širine, čeprav je običajno v praksi prisotna instrumentalna širitev. Kot že omenjeno, pa se pri nanodelcih odboji ter s tem vrhovi difraktograma širijo tudi zaradi majhnosti kristalitov. Scherrerjeva enačba omogoča oceno povprečne velikosti kristalitov na podlagi širine vrhov difraktograma.

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (2)$$

τ ... povprečna velikost kristaliničnih domen

K ... faktor oblike, ki se spreminja od 0,89 do 1,39, odvisno od geometrije delcev v vzorcu

β ... širina uklona na polovici maksimuma (najvišjega vrha difraktograma)

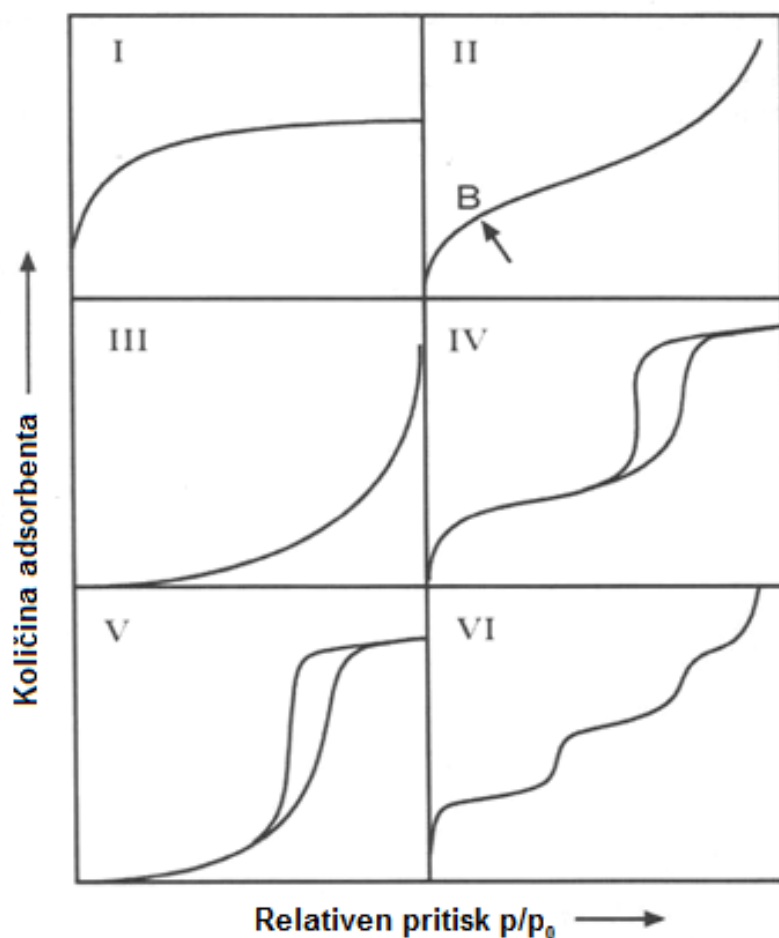
Dušikova porozimetrija

Procesi katalize temeljijo na procesih na površini katalizatorja, zato je bistvenega pomena velikost uporabne oziroma specifične površine materiala, ki močno vpliva na učinkovitost katalizatorja.

Specifična površina je definirana kot površina na enoto mase (m^2/g) in zavzema tako zunanjo površino kot tudi notranjo – površino odprtih por.

Fenomen plinske adsorpcije

Plinska adsorpcija je adsorpcija na medfazni površini plin/trdno. Fizikalna adsorpcija (znana tudi kot fisorpcija) je pojav, ko se med adsorbiranim plinom (adsorbatom) in trdnim materialom, na katerega se adsorbira (adsorbentom), tvorijo šibke van der Waalsove vezi. Pri tem se kemijska struktura ne spremeni, za razliko od kemijske adsorpcije (kemisorpcije).



Slika 5: IUPAC-ova klasifikacija sorpcijskih izoterm (Lowell in sod., 2004; str. 13)

Specifično površino določimo z merjenjem količine adsorbiranega plina na površino materiala, pri čemer posamezna molekula plina zasede znano površino. Plin pri fizikalni adsorpciji tvori sprva enojni sloj, kasneje pa tudi več slojev, odvisno od temperature in tlaka. Pri kemisorpciji se tvori le enojen sloj.

BET model

Za razlago plinske adsorpcije uporabljamo BET (Brunauer-Emmett-Teller) model. Ta je nadgradnja Langmuirjevega modela (izoterma tipa I. na sliki 5). Slednji temelji na predpostavkah, da je možna le enoslojna adsorpcija in da je adsorpcija povsod enakomerna. BET teorija vključuje teorijo o večslojni adsorpciji. Obravnavani vzorec se mora skladati s predvidevanji BET modela:

- Enakomerna površina
- Stalna temperatura adsorpcije
- Med adsorbiranimi molekulami ni interakcij
- Nastanek večih (neomejeno) adsorpcijskih slojev (pri čemer se sloj adsorbata obnaša enako kot površina adsorbenta) (Murn, 2000)

Teorija je dejansko uporabna le v območju relativnega tlaka $0,05 < p/p_0 < 0,35$. Vzrok je v neenakomerni površini materiala (različne adsorpcijske energije na različnih mestih) ter obnašanju plina (molekule dušika reagirajo med seboj v skupke; razlike v adsorpcijskih energijah pri različnih številih adsorbiranih slojev) (Murn, 2000).

Specifično površino določimo na podlagi BET enačbe:

$$\frac{1}{W \left[\frac{p}{p_0 - 1} \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (3)$$

p ... ravnotežni tlak adsorbata

p_0 ... tlak nasičenja z adsorbatom

W ... masa adsorbiranega adsorbata

W_m ... masa mono-sloja adsorbata

C ... BET konstanta

Z nanašanjem vrednosti $1/W[p/p_0 - 1]$ v odvisnosti od p/p_0 dobimo premico (običajno v že omenjenem območju uporabnosti teorije $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,35$). Iz naklona premice in presečišča z ordinatno osjo dobimo vrednost W_m , ki je osnova za izračun specifične površine absorbenta:

$$S_{BET} = \frac{W_m N A_x}{M} / m \quad (4)$$

A_x ... površina, ki jo zavzame ena molekula adsorbata

M ... molekulska masa adsorbata

N ... Avogadrovo število

m ... masa adsorbenta

Vrednost W_m lahko dobimo tudi neposredno s prilagajanjem (fitanjem) izmerjenih podatkov z enačbo 3 (Barrett in sod., 1951).

Poroznost

Fizisorpcija je reverzibilen pojav, kar omogoča poleg adsorpcijskih tudi preučevanje desorpcijskih pojavov. Desorpcija je obratni proces adsorpcije. Pri adsorpciji se pore zapolnijo s plinom, pri čemer v porah določenega razreda (med 2 in 50 nm – v mezoporah), zaradi bližine sten pore ter sil med molekulami adsorbata, nastane takšno ravnovesje adsorpcijskih sil, da pride do pojava kapilarne kondenzacije, to je do kondenzacije plina v porah.

Plinska adsorpcija je najbolj razširjena metoda za analizo poroznosti, saj dovoljuje oceno velikosti por v širokem velikostnem območju od 0,35 nm do 100 nm (Lowell in sod., 2004). Dušikove adsorpcijsko-desorpcijske izoterme omogočajo določitev teksturalnih lastnosti materialov, kot so oblika in velikost por, porazdelitev velikosti por ter prostornina por.

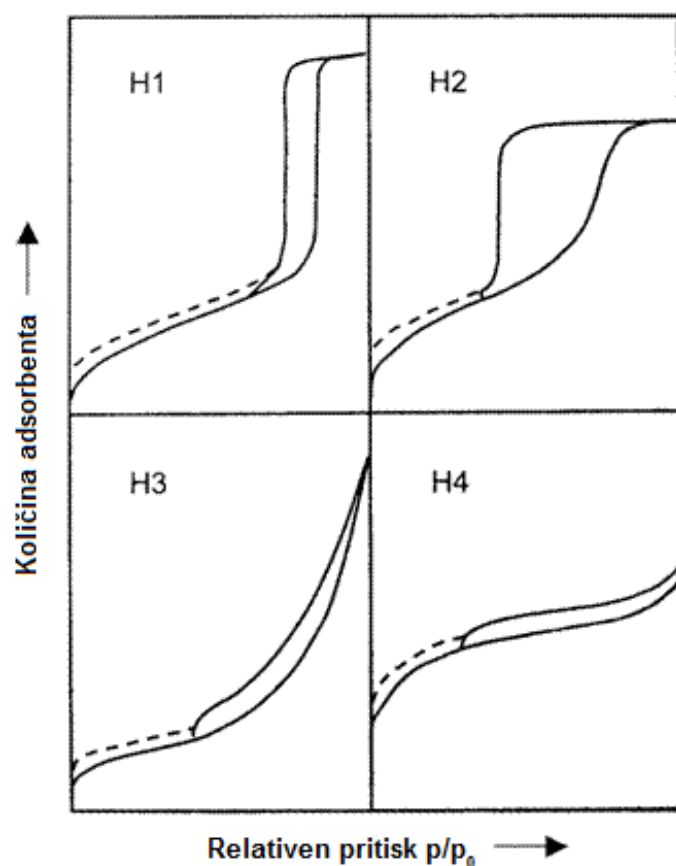
Po IUPAC standardu pore razvrščamo glede na notranji premer v tri razrede:

- mikropore (< 2 nm)
- mezopore (od 2 do 50 nm)
- makropore (> 50 nm)

Za razumevanje fizisorpcije pri mezoporoznih materialih so relevantne izoterme tipov I, II in IV na sliki 5. Tip I predstavlja adsorpcijo omejenega števila plasti adsorbata. Ko se vsa mesta adsorpcije zapolnijo, je dosežen plato grafa. Podoben pojav zapolnitve monosloja na adsorbentu je pri tipu II v označeni točki B, vendar se v tem primeru graf nadalje dviga zaradi adsorpcije dodatnih plasti. Ni platoja, ker ni končne zapolnitve por, npr. pri makroporoznem materialu.

Za mezoporozne materiale, kot so obravnavane nanocevke, so tipične izoterme tipa IV. Karakteristična posebnost izoterm tipa IV je histerezna zanka, ki označuje kondenzacijo v porah. Naklon stopnice, ki sestoji iz histerezne zanke oziroma kondenzacije, je odvisen od porazdelitve velikosti por. Širša porazdelitev da bolj nagnjeno stopnico. Stopnica začne rasti, ko adsorbirani film doseže kritično debelino in se v jedru pore sproži kondenzacija. Pri visokih relativnih tlakih nastane prevoj oziroma je dosežena limitna vrednost, ko so pore popolnoma zapolnjene (Lowell in sod., 2004).

Histerezne zanke se delijo na štiri tipe (Slika 6). H1 predstavlja material z dobro definiranimi cilindričnimi porami ali aglomerate enakomernih kroglastih delcev. H2 nastane pri materialu s slabo definirano velikostjo in obliko por. Značilnost H3 je neomejena adsorpcija pri visokih relativnih tlakih, zaradi nerigidnih agregatov, ki tvorijo pore v obliki razpok. H4 ima enako ozke pore v obliki razpok, vendar tak material vključuje mikropore.



Slika 6: Klasifikacija histereznih zank po IUPAC-u (Lowell in sod., 2004; str. 44)

Zlasti v območju ultramikropor se metoda dušikove adsorpcije izkaže kot pomanjkljiva za kvantitativno oceno poroznosti. Premer pore 0,7 nm ustreza ravno debelini bimolekularnega sloja N_2 molekul, kar pomeni, da predhodno adsorbirane molekule na vhodu v poro blokirajo nadaljnjo adsorpcijo. V namene raziskav ultramikroporoznosti se tako uporabljata plin argon ali helij (Lowell in sod., 2004).

BJH model

S pomočjo BJH (Barrett-Joyner-Halenda) modela in podatkov desorpcijske dušikove izoterme izračunamo porazdelitev velikosti por (premer por), prostornino in površino por.

Metoda temelji na Kelvinovi enačbi, ki povezuje ravnotežni tlak na ravni površini p_0 z ravnotežnim tlakom na ukrivljeni površini (pori), p . Večja ko je ukrivljenost površine oziroma manjša ko je pora, manjši je ravnotežni tlak, pri katerem se pojavi kondenzacija.

Klasična Kelvinova enačba ne upošteva interakcij med steno in adsorbatom ter obstoja večslojnega filma, zato je za BJH algoritem ta enačba dopolnjena s statistično debelino

predadsorbiranega sloja adsorbata t_C , ki je predhodno določen na neporoznem materialu s podobno specifično površino.

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma \cos\theta}{RT \Delta\rho (D - t_C)} \quad (5)$$

p ... ravnotežni parni tlak na ukrivljeni površini (v pori)

p_0 ... ravnotežni parni tlak na ravni površini

γ ... površinska napetost tekočine

θ ... omakalni kot tekočine ob steni pore

R ... plinska konstanta

$\Delta\rho$... razlika med gostoto tekočine in gostoto plina

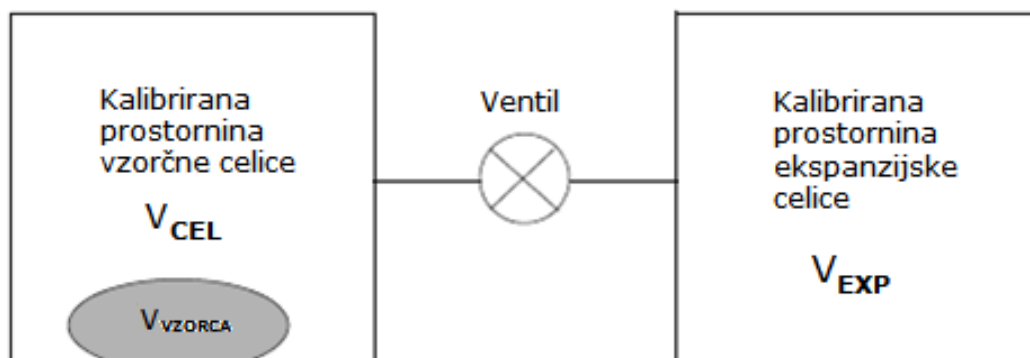
D ... premer pore

t_C ... statistična (kritična) debelina predadsorbiranega sloja adsorbata

Helijeva piknometrija

Helijev piknometer je analizni instrument, ki nedestruktivno meri prostornino in pravo gostoto trdnih snovi. Temelji na Boylovem zakonu, da sta v zaprtem sistemu tlak in prostornina dane mase plina obratno sorazmerna, ob pogoju, da ostane temperatura nespremenjena (Atkins in sod., 1997).

Merilni plin je helij, ki lahko prodre v najmanjše pore in tako zagotavlja največjo točnost pri ugotavljanju prave gostote, saj izključuje prostornino por.



Slika 7: Poenostavljena shema plinskega piknometra (Micromeritics, 2011)

Piknometer se prav tako lahko uporablja z zrakom, vendar omogoča primerno točnost le za inertne materiale, na katerih ne prihaja do adsorpcije plinov. Pri neprimernih

materialih pride do netočnih rezultatov. Za fine praške ali porozne materiale, kjer potrebujemo točne meritve, je primernejši helij, ki je inerten plin. Helij omogoča stabilne rezultate, če so le odstranjene adsorbirane molekule plinov (Keng, 1969).

Princip računanja prostornine vzorca

Pred začetkom meritve sta vzorčna in ekspanzijska celica (Slika 7), z znanima prostorninama, V_{cel} in V_{exp} , pri tlaku okolja P_a in temperaturi okolja T_a in pri zaprtem ventilu. V_{cel} se nato napolni do višjega tlaka P_1 , nato se po stabilizaciji odpre ventil med celicama, da se v obeh celicah vzpostavi tlak P_2 . Razlika tlakov v celicah je tako odvisna od količine plina in prostornine V_{cel} , ki ni zasedena s prostornino vzorca, V_{vzorca} . Pri večji prostornini vzorca se porabi manjša količina helija za vzpostavitev P_1 , kar pomeni tudi manjši P_2 v ekspanzijski celici. Računanje temelji na masni ravnotežni enačbi (Micromeritics, 2011):

$$P_1(V_{cel} - V_{vzorca}) = n_c RT_a \quad (6)$$

P_1 ... začetni tlak

V_{cel} ... prostornina vzorčne celice

V_{exp} ... prostornina ekspanzijske celice

n_c ... število molov plina v vzorčni celici

R ... plinska konstanta

T_a ... temperatura okolice

Plinska enačba za ekspanzijsko prostornino:

$$P_a V_{exp} = n_E RT_a \quad (7)$$

P_a ... tlak okolice

n_E ... število molov plina v ekspanzijski celici

Ko se odpre ventil, tlak pade na vmesno vrednost, P_2 , pri čemer se enačbi (6) in (7) seštejeta (tlaku oziroma plinu v ekspanzijski celici se doda tlak oziroma plin iz vzorčne celice):

$$P_2(V_{cel} - V_{vzorca} + V_{exp}) = n_c RT_a + n_E RT_a \quad (8)$$

P_2 ... ravnotežni tlak

V_{vzorca} ... prostornina vzorca

Kamor se nato spet vstavi enačbi (6) in (7) ter se v končni fazi izpostavi prostornina vzorca.

Gostota se nato izračuna iz običajne enačbe:

$$\rho_{\text{vzorca}} = \frac{m_{\text{vzorca}}}{V_{\text{vzorca}}} \quad (9)$$

ρ_{vzorca} ... gostota vzorca

m_{vzorca} ... masa vzorca

Vrstična (SEM) ter presevna (TEM) elektronska mikroskopija

Elektronska mikroskopija omogoča opazovanje in karakterizacijo materialov na nano in mikro ravni. Obe metodi omogočata stereoskopsko interpretacijo in merjenje morfoloških značilnosti.

Posebnost SEM je tridimenzionalna slika površine z ustvarjanjem topografskega kontrasta. Vzorec je rastersko obsevan z ozko usmerjenim snopom elektronov. Signal, ki nastane zaradi interakcije s površino, lahko sestoji iz sekundarnih elektronov, odbitih elektronov ali značilnih X-žarkov oziroma fotonov različnih energij, ter v slednjem primeru poleg topografije površine omogoča tudi karakterizacijo kristalinične strukture in sestave vzorca. SEM ima pred TEM metodo to prednost, da ni potrebno, da je vzorec tako tanek, da bi bil prozoren za elektrone. Ločljivost je približno enaka velikosti žarka, običajno v območju 1 - 5 nm (Goldstein in sod., 2003).

Pri TEM metodi lahko elektroni zelo tanek vzorec preidejo ali pa se odbijejo, kar detektor za vzorcem zazna kot senco. Po spreminjanju sence lahko opazujemo debelejšo oziroma gostejšo strukturo, medtem ko pri tej metodi ne moremo govoriti o zaznavanju globine. Podatek o strukturi površine lahko dobimo s slikanjem iz različnih kotov. Posebna prednost te metode je razločevanje plasti znotraj vzorca (Lu in Barron, 2010).

Pregled rezultatov drugih raziskav z našimi metodami

Kristalna struktura

Kristalna struktura titanatnih nanocevk je ena osrednjih tem mnogih znanstveno-raziskovalnih člankov, ki obravnavajo sintezo, karakterizacijo in uporabo titanatnih nanocevk.

Prvotni predlog odkriteljev postopka sinteze titanatnih nanocevk. (Kasuge in sod., 1998), da je kristalna struktura nanocevk anatazna, nima več glasnejših zagovornikov. Znanstveniki se večinoma strinjajo, da gre za splošno formulo $(\text{Na},\text{H})_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 3 - 6$), predvsem tri in tetratitanat (Morgado in sod., 2006, 2007; Umek in sod., 2005), dititanat (Zhang in sod., 2004) oziroma dodatne variacije na to temo, kot so hidrati ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Nakahira in sod., 2004)) ali hidroksidi ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$). Poleg tega se omenja še lepidokrocitni titanat ($\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ (\square predstavlja prazno mesto)) (Ma in sod., 2003).

Rentgenska difrakcija nastane le na kristaliničnih materialih. Na difraktogramu tako nekristalinični materiali ne dajo nobenega uklonskega vrha. Bolj ko so ti izraziti (visoke intenzitete) oziroma ostri, bolj je material kristaliziran (Umek in sod., 2005).

Poleg kristalne strukture nanocevk lahko iz difraktograma pri uklonskem kotu okoli 10° (2θ) dobimo podatek o razdalji med zvitimi plastmi nanocevk, ki je za dobro protonirane nekalcinirane nanocevk 0,72 nm (Bavykin in Walsh, 2010).

Pomemben podatek o kristalni strukturi nanocevk iz drugih metod poročajo Saponjic in sod. (2005). XANES (x-ray absorption near-edge structure) spekter nanocevk je pokazal, da skoraj 40 % titanovih atomov ne zavzema simetričnih oktaedričnih pozicij, ampak so nekoordinirani ter nameščeni na površinah zunaj in znotraj nanocevk ter prav tako med plastmi v stenah nanocevke, kar bi lahko razložilo problematičnost določanja kristalne strukture TNT.

Žganje nanocevk v temperaturnem območju $120 - 400^\circ\text{C}$ povzroči počasno dehidracijo začetnega materiala NT $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 3 - 6$) v NT $\text{TiO}_2(\text{B})$, skupaj z zmanjšanjem razmika med plastmi NT. Metastabilna faza $\text{TiO}_2(\text{B})$ se nad 450°C postopoma pretvori v nanopalčke anataza (Bavykin in Walsh, 2009). Po kalcinaciji na 550°C je skoraj povsem pretvorjen v anataz (Morgado in sod., 2006).

Pojav $\text{TiO}_2(\text{B})$ faze je pričakovan pri protoniranih titanatih z empirično formulo $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 3 - 6$), medtem ko se pri lepidokrocitnih titanatih ta faza ne pojavi, ampak preidejo skozi amorfno fazo (Morgado in sod., 2006).

Domneva se tudi, da tetratitanat nastane le iz trititanata in ne direktno iz anataza ali rutila (Nakahira in sod., 2004).

XRD vzorec anatazne faze se ne spremeni (razen seveda intenziteta in širina uklonskih vrhov) do temperature 800°C , kjer se pojavi nova kristalografska modifikacija TiO_2 , t.j. rutil. Pri temperaturah nad 870°C je že prisoten samo rutil, kot termodinamsko najbolj stabilen polimorf TiO_2 (Poudel in sod., 2005).

Specifična površina

Specifična površina snovi je bistvenega pomena pri nanocevkah, saj ima osrednjo vlogo pri večini uporab tega materiala. Vpliva na katalitsko učinkovitost katalizatorja, na sposobnost adsorpcije za namene odstranjevanja onesnažil iz odpadnih voda ipd.

Pri nanocevkah aktivno adsorbirata tako zunanja kot notranja stran strukture, kar predstavlja ključno razliko v primerjavi z nanopalčkami. Pri toplotno neobdelanih titanatnih nanocevkah izmerjene specifične površine segajo od $135\text{ m}^2/\text{g}$ (sinteza pri 110°C ; Nakahira in sod., 2004), $240\text{ m}^2/\text{g}$ (sinteza pri 135°C ; Umek in sod., 2005), $312\text{ m}^2/\text{g}$ (120°C ; Morgado in sod., 2006) do $402\text{ m}^2/\text{g}$ (110°C ; Zhang in sod., 2004). Pri vseh navedenih rezultatih gre za kislinsko sprane oziroma protonirane vzorce. Enako se močno razlikujejo rezultati za nanovlakna, in sicer od $30\text{ m}^2/\text{g}$ (Umek in sod., 2005) do $312\text{ m}^2/\text{g}$ (Lim in sod., 2010).

Poleg sintezne temperature je BET specifična površina odvisna tudi od izhodnega materiala; večji kristali anataza dajo pri nekalciniranih nanocevkah večjo BET specifično površino kot manjši (Morgado in sod., 2007). Prav tako izrazito vpliva spiranje oziroma količina preostalega natrija v kristalni strukturi; manj natrija običajno pomeni večjo specifično površino. Razlog naj bi bil večji notranji premer oziroma manjša debelina sten ali pa manjša gostota zaradi drugačne kemijske strukture (Morgado in sod., 2006).

Poroznost

Histerezna zanka desorpcijske krivulje dušikove adsorpcije ima pri nanocevkah tipično obliko mezoporoznih trdnih snovi (Morgado in sod., 2007). Gre za H1 ($p/p_0 > 0,8$) ter H3 ($0,5 > p/p_0 > 0,8$) tipa histerezne zanke po IUPAC-ovi klasifikaciji (Slika 6, Lowell in sod., 2004). H1 nakazuje enakomerne, cilindrične pore, medtem ko so pore pri H3 nepravilnih oblik, kot npr. pri aglomeratih. Razpotegnjenost zanke je premo sorazmerna z obsegom razporeditve velikosti por. Zanka, kjer je p/p_0 približno 1, nakazuje prisotnost večjih por, ki niso zapolnjene (Morgado in sod., 2007).

Obeh vrst por se zaradi prekrivanja na grafu ne more jasno ločiti. Pore v notranjosti nanocevk v premeru merijo okvirno 2 - 5 nm, medtem ko večje in širše vrednosti (5 - 60 nm) nakazujejo medkristalne prostore v aglomeratih nanocevk (Morgado in sod., 2007).

Oblika delcev

Morfološke značilnosti sintetiziranih TiO_2 nanocevk so ponavadi določene izključno s posnetki elektronske mikroskopije. Pri tem se vrednoti omejeno število nanocevk in je zato podatek lahko statistično nereprezentativen (Morgado in sod., 2007).

V posnetkih vrstične elektronske mikroskopije (SEM) lahko ugotovimo homogenost sinteze ter prisotnost amorfnih nečistoč ali drugih nanooblik, kot so nanoploščice ali nanopalčke.

Posnetki presečne elektronske mikroskopije (TEM) materiala so pokazali nanocevke z večimi stenami, večinoma odprte na obeh koncih, naključno orientirane ali v snopih, ter različne oblike nepopolnoma zvitih cevk (Bavykin in Walsh, 2010).

Morgado in sod. (2006) so iz posnetkov TEM ugotovili, da pri temperaturi kalcinacije $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ nanocevke ohranjajo morfološke značilnosti nekalciniranih vzorcev. Od $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ dalje pa so odkrili nanopalčke z nekoliko večjim premerom od začetnih nanocevk.

Gostota

Vse najdene raziskave, ki so preučevale tudi gostoto, so svoje materiale identificirale kot $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Morgado in sod. (2007) so za popolnoma protonirane nanocevke izračunali gostoto blizu $3,1\text{ g/cm}^3$. Poročajo tudi o podatku za čisti trititanat $3,18\text{ g/cm}^3$. Bavykin in sod. (2004, povzeto iz Bavykin in Walsh, 2010) so s helijevim piknometrom izmerili gostoto $3,12\text{ g/cm}^3$, ter izračunali glede na velikost kristalne celice trititanata, $\rho = 3,16\text{ g/cm}^3$.

Za metastabilno obliko $\text{TiO}_2(\text{B})$, ki nastane iz protoniranih titanatov (s formulo $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 3 - 6$)), kalciniranih na temperaturah med 300 in $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Morgado in sod., 2006), je ugotovljena gostota med $3,64 - 3,76\text{ g/cm}^3$ (Marchand, 1980; Bavykin in Walsh, 2010).

Gostota anataza je $3,894\text{ g/cm}^3$, medtem ko je gostota rutila $4,25\text{ g/cm}^3$ (Mindat.org).

Izhodiščni material TiO_2 Degussa P25 sestoji iz anataza in rutila v razmerju 4 : 1. Njegova gostota je preračunano torej $3,97 \text{ g/cm}^3$.

Gostota titanatnih nanocevk je odvisna od stopnje protoniranosti. Več ko je natrija v kristalni strukturi, večja je gostota. Razlog je v tem, da je natrij težji od vodika ter da je struktura manj protoniranih nanocevk bolj stisnjena, oziroma razdalja med plastmi, d , je manjša. Povezava med protoniranostjo in gostoto ni premosorazmerna. Pri visoki stopnji protoniranosti pride do strmega zmanjšanja d razdalje, kar spet povzroči povečanje gostote. Najmanjša gostota trititanata je tako približno $2,98 \text{ g/cm}^3$ pri $\text{Na}_{0,2}\text{H}_{1,8} \text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Morgado in sod., 2007).

Nanocevkve med procesom kalcinacije izgubijo približno 11 % mase, predvsem zaradi dehidracije, manjši del tudi zaradi CO_2 . Do 300°C je to fizikalno adsorbirana voda, pri višanju temperature do 500°C pa pride do dehidracije med kristalnimi sloji, kar povzroči, da se večplastna cevasta struktura pretvori v gostejšo paličasto obliko (Erjavec, 2011). Postopen prehod iz ortorombnega sistema v anataz, kot ga je predlagal Zhang s sod. (2004), je predstavljen s sledečima enačbama:



Morgado in sod. (2007) potrjujejo dehidracijo in omenjajo do 18 % izgubo mase na račun odstranitve fizikalno in kemijsko vezane vode.

PRAKTIČNI DEL

Sinteza titanatnih nanocevk po alkalni hidrotermalni metodi

TiO₂ nanovlakna sem pripravila z alkalno hidrotermalno sintezo, in sicer sem 2 g komercialnega TiO₂ (P25 Degussa, $d_{pore} = 10,2$ nm, $S_{BET} = 52,5$ m²/g, $V_{pore} = 0,145$ cm³/g) dodala 150 mL 10 M raztopine NaOH, ki sem jo predhodno pripravila z raztapljanjem kristalov NaOH (≥ 99 %, Merck) v ultra čisti vodi (upornost 18,2 M Ω cm pri 25 °C, EMD Milipore). Tako pripravljeno suspenzijo sem nato 15 min dispergirala na ultrasonifikatorju (Hielscher). Sinteza nanovlaken je potekala v visokotlačnem reaktorju Berghof BR-100 (Slika 8), in sicer 24 ur pri temperaturi 130 °C.

Po zaključku sinteze je bilo potrebno produkt filtrirati in sprati z ultra čisto vodo. Nato sem mu dodala 0,1 M HCl, da je potekla zamenjava Na⁺ s H⁺ ioni in suspenzijo mešala 30 min na ultrazvočni kadički. Postopek sem v naslednjih dveh dneh dvakrat ponovila, čemur je sledila 48 urna nevtralizacija v ultra čisti vodi. Po zaključku nevtralizacije sem produkt ločila na centrifugalni napravi ($t = 10$ min) pri 6000 obratih na minuto. Vzorce sem posušila do končne mase pri kriogenih pogojih v liofilizatorju ($t = 48$ h, $T = -110$ °C).



Slika 8: Visokotlačni reaktor Berghof BR-100

Kalcinacija

V keramično ladjico sem zatehtala primerno količino pripravljenih nanocevk, glede na potrebo (do 0,4 g). Masa in prostornina se pri kalcinaciji tudi za 25 % in več zmanjšata, saj pride do odstranitve adsorbirane vode ter spreminjanja same kristalne strukture in morfoloških lastnosti.

Program se nastavi na željeno temperaturo, v našem primeru so to bile 300, 400, 500, 600 in 700 °C, kjer peč (Carbolite 1200°C Split Tube Furnace) vzdržuje stalno temperaturo 1 h. Sprememba temperature poteka s hitrostjo 10 °C/min. Kalcinacija je potekala v zračni atmosferi.

Helijeva piknometrija

V osnovi se vzorec le zatehta v lonček, vstavi v instrument (Micromeritics, model AccuPyc II 1340, slika 9) ter zažene meritev. Potrebno je zatehtati več kot 10 % ter idealno 75 - 80 % prostornine merilnega lončka. Titanatni nanomateriali so tako porozni, da je pri večini vzorcev (razen pri vzorcu, kalciniranem pri $T = 700\text{ °C}$) bilo nemogoče v lonček spraviti toliko materiala, da bi dejansko zasedel več kot 10 % prostornine lončka.



Slika 9: Helijev piknometer AccuPyc II 1340

Tlak je bil nastavljen na 19,50 psig, merilo se je 10 ponovitev. Pred tem je instrument opravil 10 prezračevanj, ki z vzorca spihajo adsorbirano vodo in morebitne druge plinske nečistoče, pri čemer se vzorec stabilizira. Morebitno premajhno število prezračevanj je lahko prepoznavno na grafu, saj je ob ponovitvah gostota naraščala, kar pomeni, da je še med samimi merjenji odpihovalo adsorbirano vodo.

AccuPyc II 1340 je avtomatski plinski piknometar. Prostornino vzorca določi z merjenjem spremembe tlaka helija znotraj kalibriranih prostornin in izračuna gostoto iz izmerjene prostornine vzorca in podane mase.

Po podatkih proizvajalca je ponovljivost instrumenta $\pm 0,02$ % nominalne prostornine merilne celice pri suhem, čistem in termično stabilnem vzorcu. Točnost je 0,03 % (Micromeritics, 2011).

Instrument lahko meri prostornine trdnih objektov pravilnih ali nepravilnih oblik, zmlete ali v enem kosu.

Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)

Vzorci so bili snemani na rentgenskem praškovnem difraktometru PANalytical X'Pert PRO, ki uporablja Cu K α 1 sevanje (1.5406 Å). Zajemanje podatkov je potekalo v korakih po 0,034°, z merilnim časom ene sekunde na točko v območju od 10 do 90°. Kristalne faze so bile ugotovljene v primerjavi s PDF standardi iz mednarodnega centra za difrakcijske podatke (ICDD).

S pomočjo programa X'Pert HighScore Plus in Scherrerjeve enačbe (Enačba 2) sem ocenila povprečne velikosti kristalitov.

Na Kemijskem inštitutu analize s to metodo opravlja izključno za to usposobljena oseba, tako da teh meritev nisem izvajala osebno.

Vrstična (SEM) in presečna elektronska mikroskopija (TEM)

Posnetke obeh elektronskih mikroskopij je opravila tretja oseba. Za SEM je bil uporabljen vrstični elektronski mikroskop na poljsko emisijo (Field - Emission Scanning Electron Microscope – Supra 35 VP Carl Zeiss).

TEM posnetki so bili narejeni na Inštitutu »Jožef Stefan« s transmisijskim elektronskim mikroskopom na poljsko emisijo (field-emission electron-source transmission electron microscope – JEOL 2010 F).

Dušikova porozimetrija

V posebno bučko za dušikovo porozimetrijo se zatehta za 50 m² vzorca ali okvirno tretjina bučke, največ pa polovica prostornine bučke.

Potrebna je predpriprava vzorca, t.j. segrevanje in prepriževanje z dušikom, da se odstrani adsorbirano vodo (Micromeritics, model SmartPrep 065).

Bučke z vzorci se po opravljeni predpripravi vstavi v aparaturu Tristar II 3020 (Slika 10), zagotovi primerno količino tekočega dušika v hladilni posodi ter se nato začne merjenje. Nastavljeni merilni pogoji so odvisni od pričakovane specifične površine vzorca; večja površina namreč zahteva daljši čas merjenja, da lahko pride do primerne stopnje adsorpcije dušika na njej.

Prostornino in površino por sem analizirala v odvisnosti od porazdelitve velikosti por po BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodi (desorpcijska dušikova izoterma). Podatki so pridobljeni iz N_2 sorpcijskih izoterm, izmerjenih pri $T = 77\text{ K}$.

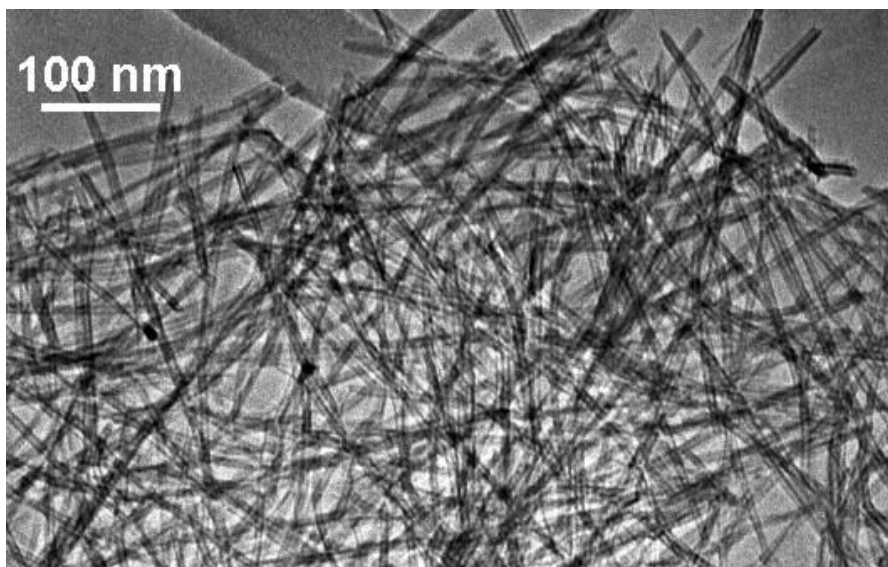


Slika 10: Dušikova porozimetrija, Micromeritics Tristar II 3020

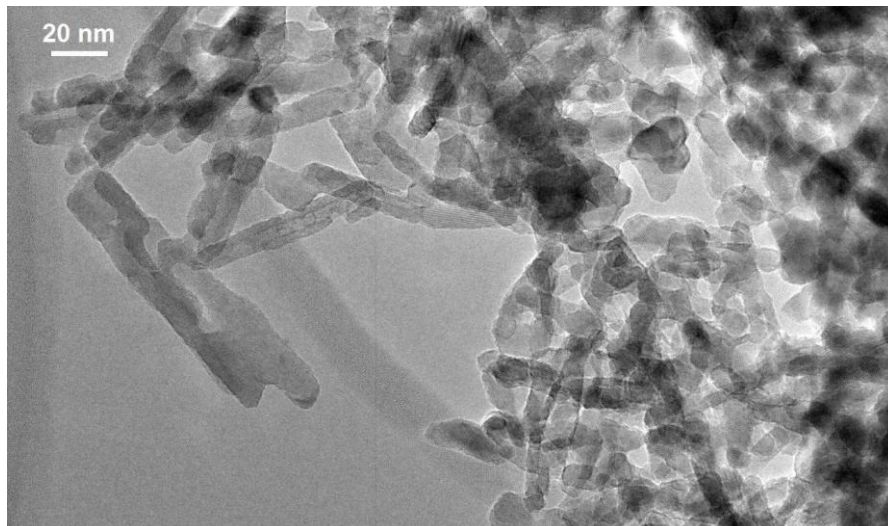
Zaradi meritve v atmosferi z znižano vsebnostjo kisika pride do desorpcije kisika v strukturi materiala ter posledično do počrnitve vzorca (redukcija Ti^{4+} v Ti^{3+}), zato vzorcev nisem uporabila v nadaljnjih testih.

REZULTATI IN RAZPRAVA

Presevna elektronska mikroskopija (TEM)



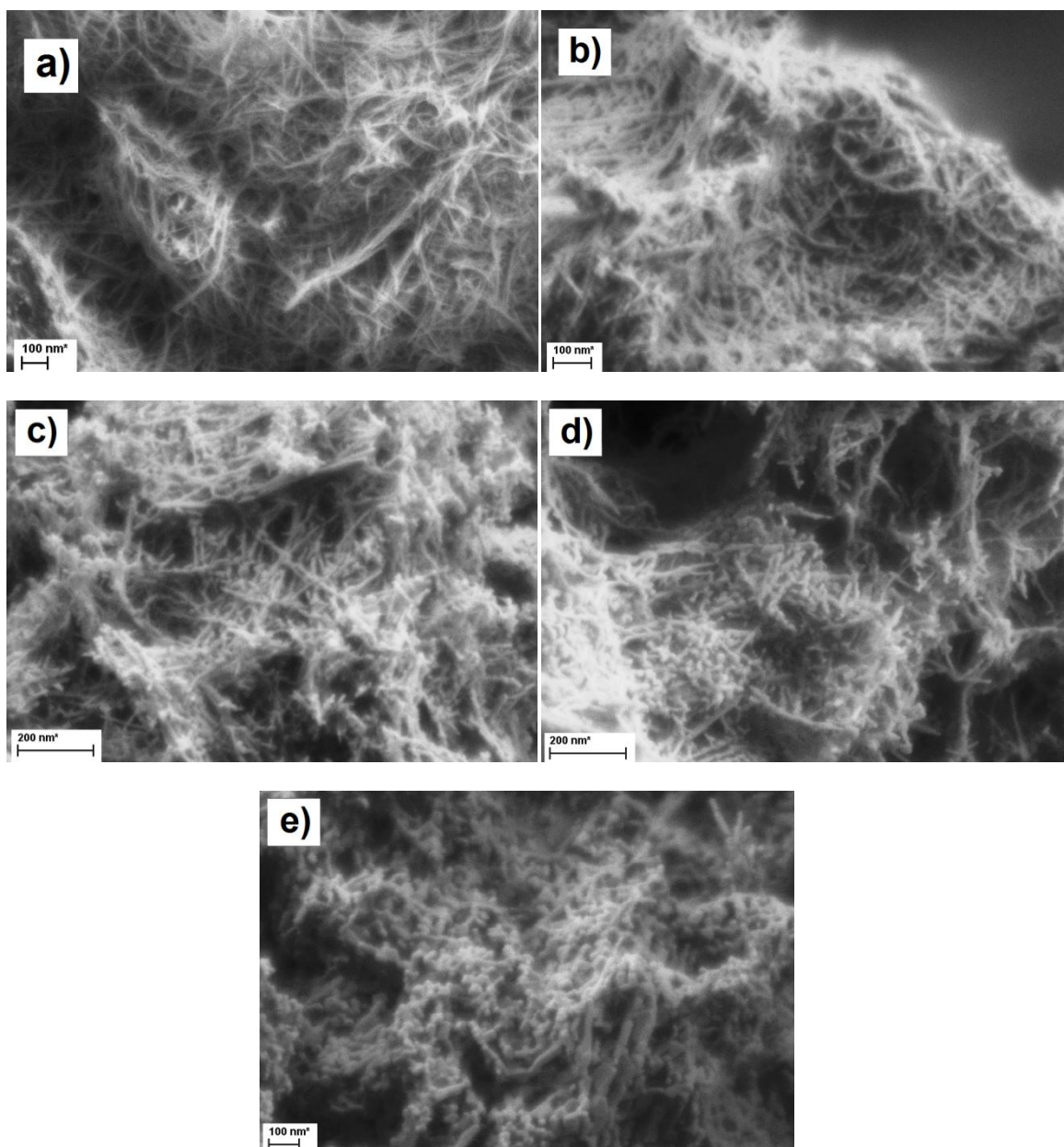
Slika 11: TEM posnetek nekalciniranih titanatnih nanocevk



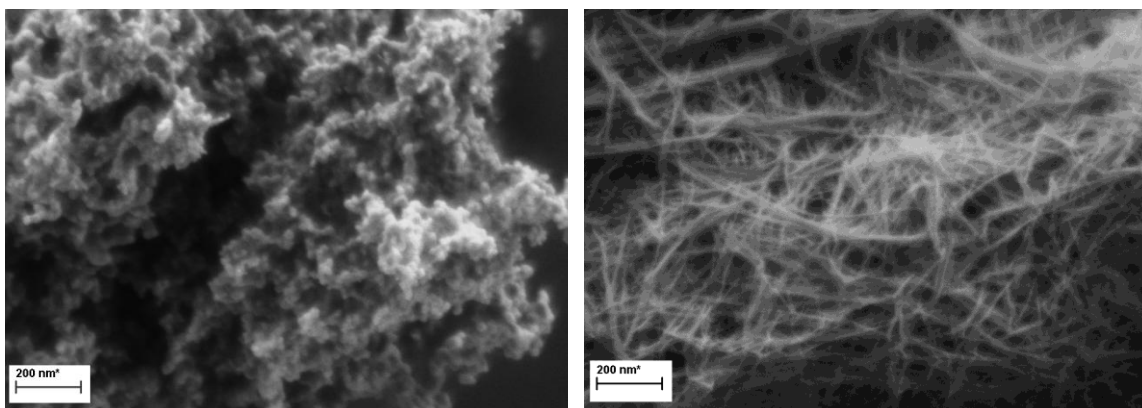
Slika 12: TEM posnetek nanocevk, kalciniranih na 500 °C

Na TEM posnetku nekalciniranih nanocevk (Slika 11) so le-te dobro izoblikovane, z velikim razmerjem dolžina/širina in z jasno vidno cevasto strukturo. Premer je po celotni dolžini približno enak, površina je gladka. Pri 500 °C (Slika 12) so vse morfološke lastnosti spremenjene, iz nanocevk so nastale neenakomerne paličaste oblike, ki so krajše in debelejšje od nekalciniranega vzorca, z grobo površino in brez večjih por.

Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)



Slika 13: SEM posnetki TiO_2 vzorcev, kalciniranih na (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C in (e) 700 °C



Slika 14: SEM posnetka izhodiščnega TiO_2 , Degussa P25 (levo) in nekalciniranih nanocevk (desno)

Vrstična elektronska mikroskopija da nepresevno sliko. Razvidna je zunanja topologija posameznih struktur ter sekundarnih struktur, aglomeratov. Kvalitativno se lahko oceni obliko, debelino ter razmerje dolžine in širine struktur ipd.

Iz slik vrstične elektronske mikroskopije (Sliki 13 in 14) se kaže postopno preoblikovanje izhodiščnih titanatnih nanocevk v gostejšo paličasto obliko delcev.

Tekom celotnega temperaturnega režima segrevanja delci obdržijo paličasto obliko. Pri začetnem vzorcu so vlakna enakomerno debela ter dolga. Pri 300 °C material izgleda podobno, le vlakna so krajša, kar je posledica delne dehidracije titanatnih nanocevk.

Od 400 do 700 °C je slika bistveno drugačna; nanovlakna so debelejša, aglomerati so bolj kompaktni. Že po temperaturni obdelavi na 400 °C se pojavijo majhni kristaliti, ki tvorijo podolgovato obliko delcev, vendar je pri višjih temperaturah razmerje med dolžino in širino bistveno manjše.

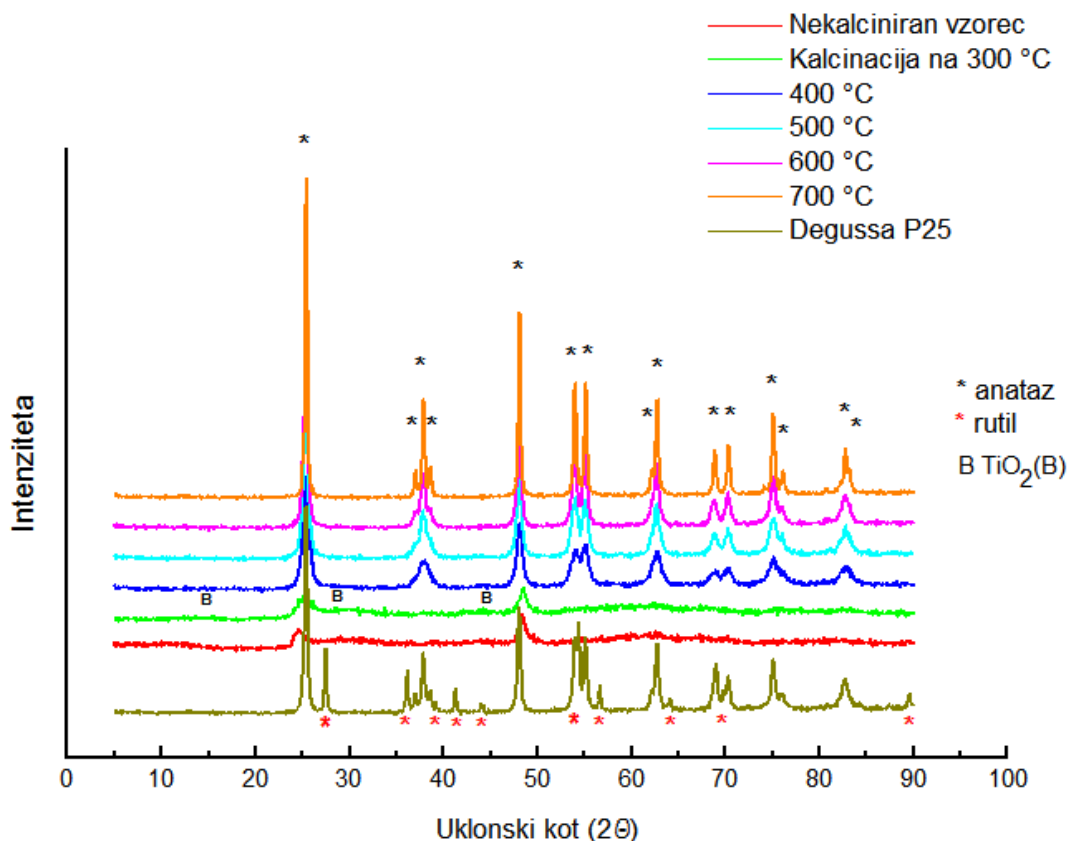
Z višanjem temperature in posledično stopnje rekristalizacije se osnovna oblika vlaken poruši, saj se izhodiščna večslojna struktura postopoma pretvori v novo kristalno strukturo. Kristaliti nove strukture z višanjem temperature rastejo, kar povroči izgubo podolgovate oblike delcev. Tako so delci po kalcinaciji na 700 °C največji v primerjavi z ostalimi, kar je posledica prekomerne rekristalizacije in sintranja delcev.

Iz SEM posnetkov lahko sklepamo, da pride do največjih morfoloških sprememb pri kalcinaciji v temperaturnem območju med 300 in 400 °C, ko delci postanejo na videz bolj kompaktni oziroma se njihova dolžina znatno skrajša na račun strukturne transformacije titanatnih nanocevk. Preko morfoloških sprememb lahko sklepamo tudi, da kalcinacija kristalno strukturo sveže sintetiziranega materiala postopno pretvarja v stanje, sorodno začetnemu (TiO_2 P25 Degussa).

Rentgenska praškovna difrakcija (XRD)

Iz značilnega vzorca ("prstnega odtisa") vrhov lahko prepoznamo kristalno strukturo. Višina vrhov pove relativno prisotnost določene kristalne strukture. V našem primeru (Slika 15) sta možna anataz (črne zvezdice, zgoraj) in rutil (rdeče zvezdice, spodaj). Možna je nekristalinična oziroma amorfna zgradba, ki bi povzročila odsotnost signala.

Poleg tega je možen pojav $\text{TiO}_2(\text{B})$ faze. Po Morgadu in sod. (2006) je ta faza pričakovana pri protoniranih titanatih z empirično formulo $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 3 - 6$), medtem ko se pri lepidokrocitnih titanatih omenjena faza ne pojavi, ampak preidejo skozi amorfno fazo. Na sliki 15 so pri nekalciniranem ter vzorcih, kalciniranih na 300 ter 400 °C, opazno nakazani vrhovi pri 14, 29 in 44° 2θ , kar potrjuje prisotnost $\text{TiO}_2(\text{B})$ faze, iz česar lahko sklepamo, da je predhodna kristalna struktura protoniran titanat. To potrjujeta tudi vrhova prisotna pri nekalciniranem in vzorcu kalciniranem na 300 °C, ki nista anatazna, ampak od protoniranih titanatov. Ker imajo močno prekrivajoče se vrhove, je težko zanesljivo določiti, za katerega točno gre.



Slika 15: Rentgenska praškovna difrakcija titanatnih vzorcev

Pri približno 10° 2θ lahko pričakujemo širok vrh, ki nakazuje plastovito strukturo. Ta je razviden le pri nekalciniranem vzorcu. Pričakovali bi ga tudi pri vzorcu, ki je bil pripravljen na 300 °C, ko plastovita struktura še ni povsem porušena. Ta vrh se z višanjem temperature pogosto zamakne v desno, kar pomeni manjšo razdaljo med plastmi.

TiO₂(B) se pri 550 °C dokončno pretvori v anataz. Prisotnost slednjega je jasno razvidna pri 400 °C in narašča s temperaturo kalcinacije, saj se intenziteta uklonskih vrhov s temperaturo kalcinacije veča, medtem ko se vrhovi ožajo (gledano na polovici višine uklonskega vrha). Tako so intenzitete uklonskih vrhov najvišje pri vzorcu, ki je bil toplotno obdelan pri 700 °C. Pri tej temperaturi se v nekaterih primerih že pojavijo uklonski vrhovi, ki so karakteristični za rutil, vendar jih na naših rezultatih, kljub razmeroma dobro rekristaliziranim delcem, ni opaziti.

Scherrerjeva enačba - velikost kristalitov

Delci so običajno polikristalinični, kar pomeni, da je posamezen delec sestavljen iz večih kristalitov, katerih velikost lahko določimo s pomočjo Scherrerjeve enačbe. Posamezni kristalizacijski centri so najprej zaradi majhne velikosti ali neobstoja nezaznavni z rentgensko difrakcijo, saj ima ta spodnjo mejo zaznave kristaliničnosti, kar pomeni, da so kristaliti lahko premajhni, da bi jih zaznali. Majhnost povzroči širjenje vrhov, večji kot so kristaliti, ožji so vrhovi. Scherrerjeva enačba to razmerje uporabi za izračun velikosti kristalitov.

V segrevalnem območju od 400 do 600 °C velikost kristalitov raste približno linearno (11, 16, 19 nm), medtem ko se med segrevanjem do 700 °C velikost kristalitov znatneje poveča (36 nm) (Slika 16 in preglednica 1).

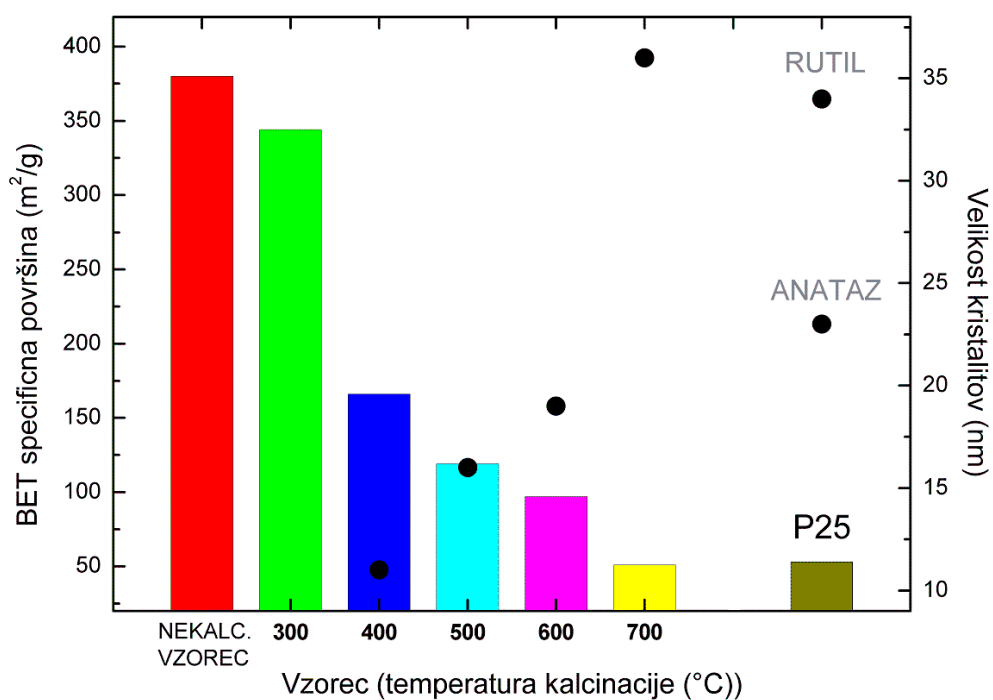
Med 600 in 700 °C je bil dokončno presežen prag termodinamične stabilnosti kristalinične strukture protoniranih titanatov in je bil v večji meri in dokončno pretvorjen v bolj stabilno obliko TiO₂ (anataz). Iz XRD grafa je razvidno, da ni prisotnih kristalitov rutila, vendar je mogoče, da so kristalizacijska jedra premajhna za zaznavo z rentgensko praškovno difrakcijo.

Dušikova adsorpcija

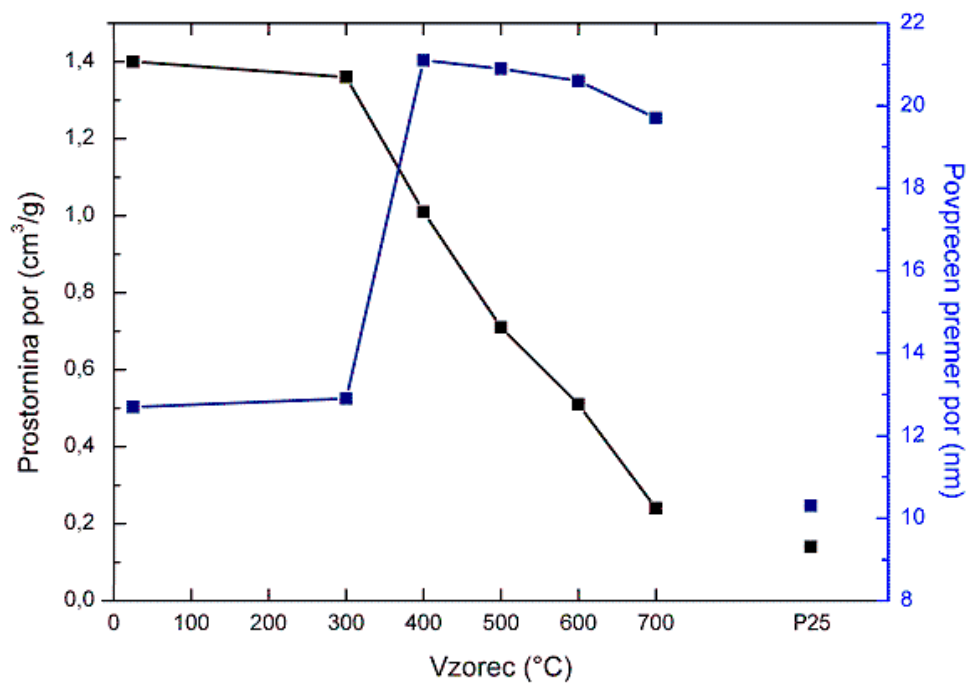
BET specifična površina

Titanatne nanocевke, kalcinirane na 300 °C, imajo opazno nižjo BET specifično površino v primerjavi z neobdelanimi, vendar še vedno zelo visoko (Slika 16 in preglednica 1). Pri obdelavi na 400 °C se specifična površina več kot razpolovi, kar je posledica transformacije izhodiščne strukture v anataz, in nato linearno upada z rastjo osnovnih delcev.

V preskoku iz 300 na 400 °C se zgodi ključna sprememba v strukturi, ko se poruši plastovita struktura in nastane struktura anataza. Rast kristalitov anataza (in s tem tudi delcev) se z višanjem temperature na račun rekristalizacije intenzivira. Takšne strukturne spremembe povzročijo izgubo cevaste oblike delcev in nastanek delcev z bistveno manjšo specifično površino, kar je v skladu s termodinamsko stabilnejšo obliko delcev.



Slika 16: BET specifična površina titanatnih vzorcev (barvni stolpci) ter velikost kristalitov (črni krogi)



Slika 17: Sprememba celokupne prostornine por in povprečnega premera por glede na temperaturo obdelave vzorca

Prostornina in premer por

Spremembe v obliki delcev se kažejo tudi v celokupni prostornini por (Slika 17 in preglednica 1). Pri vzorcu, kalciniranem na 300 °C, ostaja podobna kot pri neobdelanem vzorcu, nato pa strmo pada in se do 700 °C zmanjša skoraj šest kratno. Zaradi spremembe nanocevk v nanopalčke ter nato v nanodelce se aglomerati manjšajo in celokupna poroznost izgublja.

Enako se povprečen premer por drastično spremeni med 300 in 400 °C. Razlog je v izgubi osrednje podolžne pore v nanocevkah zaradi porušitve cevaste strukture. Ostanijo predvsem pore v aglomeratih. Z višanjem temperature se povprečen premer teh por postopno manjša, ker zrna anataza rastejo in zapolnjujejo pore v aglomeratih, material postaja s tem vedno bolj gost.

Preglednica 1: Specifična površina (S_{BET}), celokupna prostornina por (V_{por}), povprečen premer por (D) in povprečna velikost kristalitov neobdelanega vzorca, vzorcev obdelanih na temperaturah od 300 do 700 °C ter izhodiščnega materiala TiO_2 Degussa P25

Vzorec (T (°C))	Specifična površina (m^2/g)	Prostornina por (cm^3/g)	Povprečen premer por (nm)	Velikost kristalitov (nm)
Neobdelani vzorec	380	1,40	12,7	/
300	344	1,36	12,9	/
400	166	1,01	21,1	10,9
500	119	0,71	20,9	15,8
600	97	0,51	20,6	19,1
700	51	0,24	19,7	35,6
TiO_2 Degussa P25	53	0,14	10,3	23 (anataz) 34 (rutil)

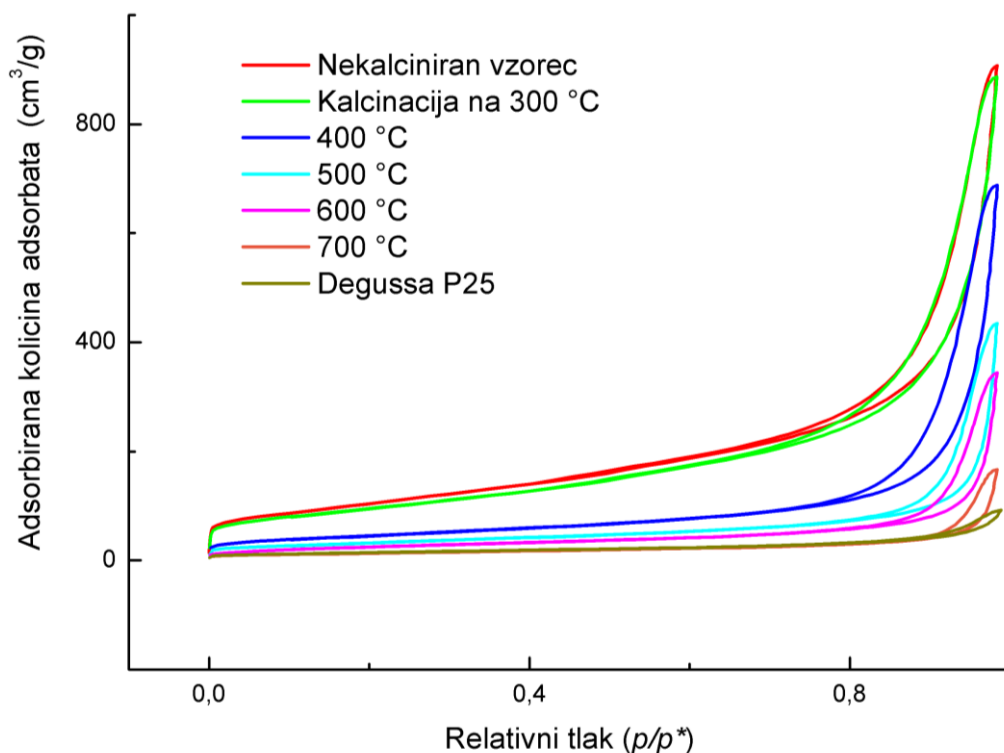
Tip poroznosti

Najbolj očitno so vse histerezne zanke na sliki 18 tipa H3 po IUPAC-ovi klasifikaciji (Slika 6), saj pri visokih relativnih tlakih p/p_0 ne dosežejo platoja. To pomeni, da ne pride do zapolnitve por, ker gre za neporozne ali makroporozne materiale. V našem primeru graf (Slika 18) predstavlja zapolnjevanje praznin med nanocevkami oziroma por v aglomeratih. Pričakovala bi tip H1, ki bi dokazoval cilindrične mezopore znotraj nanocevk. Ta tip histerez je bolj pokončen. Domnevam, da se zliva s tipom H3 in so zato izoterme same po sebi neprimerne za dokončno določitev prisotnosti mezoporoznosti.

Nekalcinirani vzorec in vzorec, kalciniran na 300 °C, pričakovano izstopata. Ujemanje pomeni, da ne pride do spremembe v strukturi, ki bi vplivala na količino ali obliko poroznosti.

Neobdelani material TiO_2 Degussa P25 kaže majhno poroznost ter minimalno prisotnost cilindričnih por. Poroznost je posledica obstoja aglomeratov.

Od 400 do 700 °C specifična površina postopno pada. Vzorec, kalciniran na 700 °C, se zelo približa neobdelanemu materialu, prav tako mu je podoben v poroznosti zaradi obstoja aglomeratov, vendar kaže še vedno rahlo prisotne cilindrične pore.



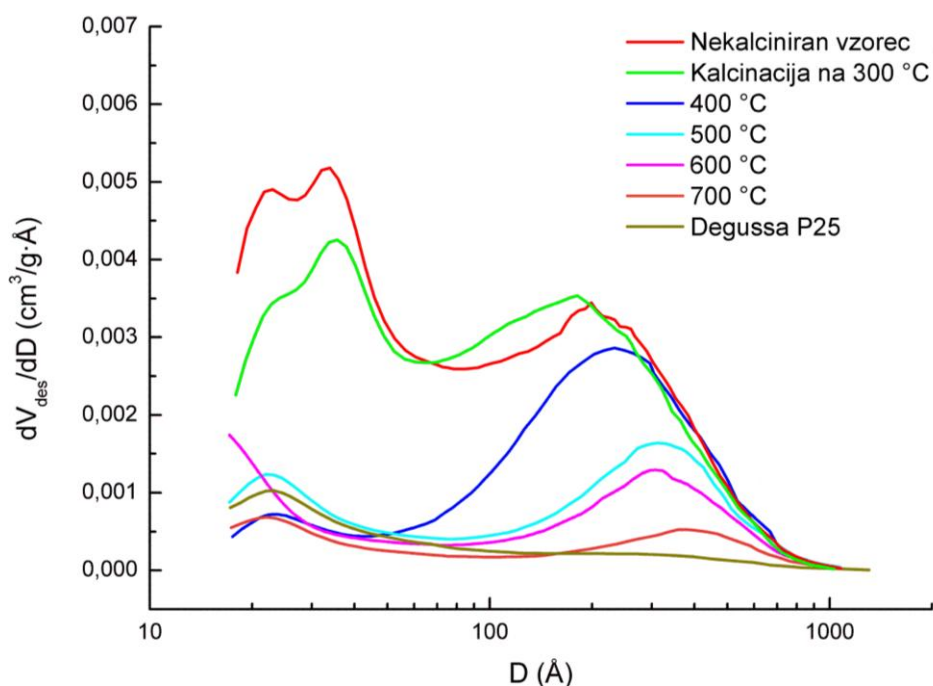
Slika 18: Adsorpcijske in desorpcijske izoterme TiO_2 vzorcev in prekursorja TiO_2 P25 Degussa

Porazdelitev velikosti por – BJH

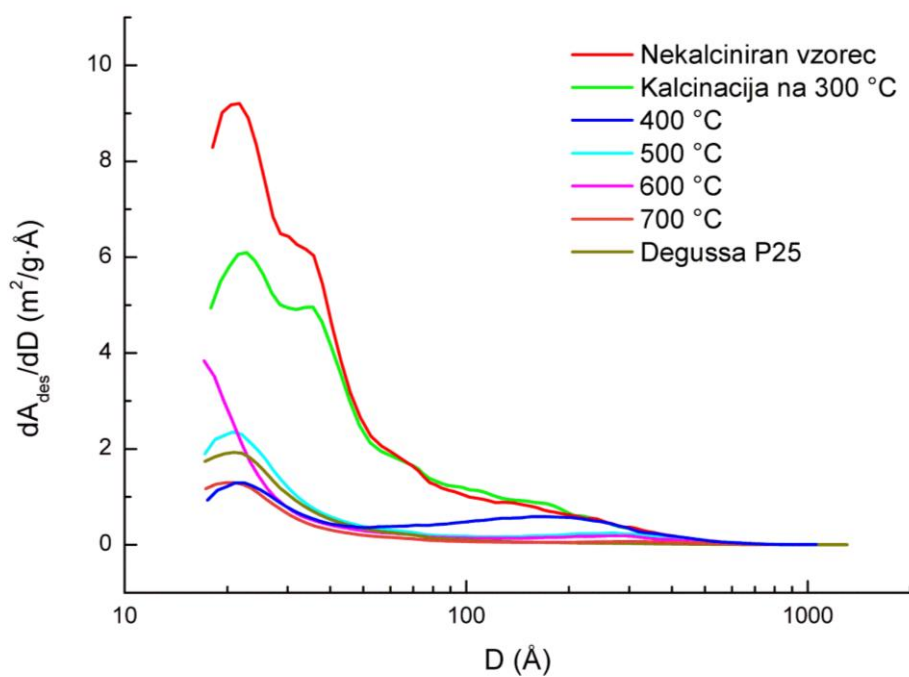
Nekalcinirani material in vzorec, kalciniran na 300 °C, imata odstopajoča vrhova pri 2,2 in 3,5 nm (sliki 19 in 20). Ker je vrh pri 2,2 nm prisoten tudi pri drugih vzorcih, za katere iz SEM posnetkov vem, da nimajo cevaste strukture, domnevam, da ne predstavlja inherentne značilnosti nanocevk. Notranji premer nanocevk je torej okoli 3,5 nm.

Večje pore aglomeratov dajejo relativno velike prostornine in majhno površino, kar povzroča odstopanje grafov prostornine por v odvisnosti od premera por od grafa površine por v odvisnosti od premera por.

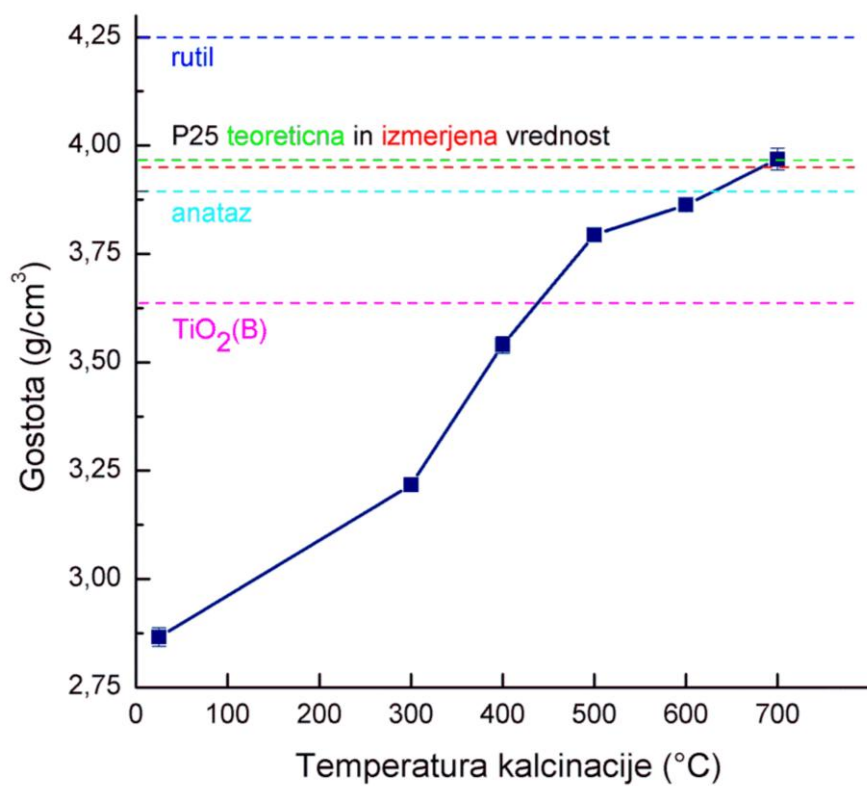
Že pri 300 °C se cevasta struktura začne rušiti. Glede na to, da notranji premer nanocevk ostane enak, je sprememba strukture sunkovita. Pri kalcinaciji nad vključno 400 °C vrh pri 3,5 nm izgine, kar pomeni, da cevasta struktura popolnoma izgine. Pri 400 °C še obstane nanopaličasta struktura, medtem ko so pri višjih temperaturah kalcinacije in vzorcu TiO₂ Degussa P25 pretežno kroglasti nanodelci. Pri BJH grafih je, podobno kot pri ostalih, očitna razlika med materialom, kalciniranim pri 400 °C, in ostalimi vzorci. Domnevam, da aglomerati različnih delcev dajo različne pore; tako so pri aglomeratih paličastih nanostruktur pore v velikosti 5 - 100 nm, medtem ko se pri kroglastih začnejo pri 10 nm.



Slika 19: Razporeditev velikosti por po BJH metodi: prostornina por (cm³/g) v odvisnosti od premera por (10 Å = 1 nm)



Slika 20: Razporeditev velikosti por po BJH metodi: površina por (m^2/g) v odvisnosti od premera por ($10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$)



Slika 21: Gostota vzorcev titanatnih materialov, merjena s helijevo piknometrijo

Helijeva piknometrija – Skeletna gostota

Gostota vzorcev narašča s temperaturo kalcinacije (Slika 21 in preglednica 2). Najmanjšo gostoto ima nekalcinirani vzorec (protonirane nanocevke), največjo pa vzorec, kalciniran na 700 °C (anatazne nanopalčke).

Rezultati dobro sovpadajo s teoretičnimi referencami. Izmerjena gostota vzorca TiO₂ Degussa P25 je zelo blizu teoretični vrednosti tega materiala, prav tako ima vzorec, kalciniran na 600 °C, podobno gostoto kot anataz. Gostota vzorca, kalciniranega na 700 °C, je večja od gostote anataza, kar nakazuje tvorbo gostejše kristalne faze, pri čemer pa predvsem zaradi rezultatov XRD meritev ne moremo govoriti o rutilu. Domnevni začetek nastajanja rutila se ujema z literaturo, t.j. z nastankom pri temperaturah nad 600 °C. Daljši čas kalcinacije na 700 °C bi morebiti dal kristalite, dovolj velike za detekcijo z XRD metodo.

Med nekalciniranim vzorcem in vzorcem, kalciniranim na 300 °C, je velika razlika v primerjavi z rezultati, pridobljenimi z ostalimi metodami. Razlog je v odstranjevanju fizikalno adsorbirane vode, ki povzroči manjšanje razmaka med plastmi. Medtem ko se cevasta struktura ohrani, iz H₂Ti_nO_{2n+1} ($n = 3 - 6$) nastaja kristalna faza TiO₂(B).

Preglednica 2: Rezultati helijeve piknometrije

Vzorec (T (°C))	Gostota (g/cm ³)	Standardna deviacija (g/cm ³)
25	2,87	± 0,02
300	3,22	± 0,01
400	3,54	± 0,02
500	3,79	± 0,01
600	3,86	± 0,01
700	3,97	± 0,03
TiO ₂ Degussa P25 – izmerjena vrednost	3,95	± 0,01
Anataz	3,89 (mindat.org)	/
TiO ₂ Degussa P25 – teoretična vrednost	3,96	/
Rutil	4,25 (mindat.org)	/
TiO ₂ (B)	3,64 (Marchand in sod., 1980)	/

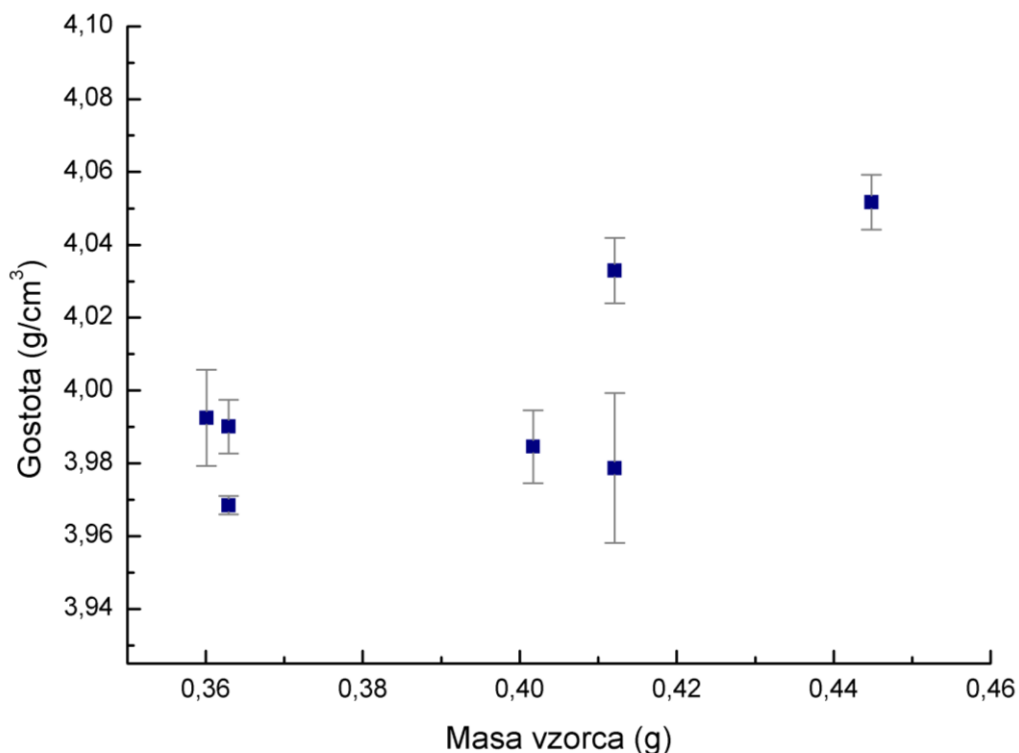
Zanesljivost meritev s helijevim piknometrom

Helijeva piknometrija izmeri pravo gostoto, to je gostoto trdnega materiala brez praznih prostorov v njem (razen prostorov z zaprtimi porami, v katere helij med meritvijo ne more prodreti). Še posebno je primerna za vzorce z visoko specifično površino, kjer piknometrija z zrakom ni dovolj natančna. Poleg morebitnih človeških napak (nečistoče, napačno tehtanje) so meritve lahko nezanesljive, če so na materialu adsorbirane snovi, predvsem voda in plini, ali pa če je material tako porozen, da zasede manj kot 10 % prostornine merilne posodice, kar presega merilne sposobnosti instrumenta.

V primeru obravnavanih titanatnih nanomaterialov in komercialnega vzorca TiO_2 Degussa P25 so bili vsi vzorci deležni te merilne napake.

Adsorbirano vodo in pline se je odstranjevalo z določenim številom prepihanj. Meritve so tekom ponovitev kazale očiten upad vrednosti gostote, če je bilo prepihanj premalo, nakar sem celotno meritev z dodatnim številom prepihanj ponovila, kar je dalo stabilnejše vrednosti.

Zaradi nekaterih izrazito napačnih meritev sem preverila ponovljivost meritev vzorca, kalciniranega na $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, ki je opazneje odstopal od ostalih rezultatov. Od 14 meritev jih je bilo uporabnih 7, ostale so očitno odstopale, domnevno zaradi premajhne količine vzorca (pod 10 % prostornine merilne celice). Ta material je že toliko gost, da lahko izpolni pogoj zadostne prostornine, če je merilna celica dodobra zapolnjena. Glede na rezultate, ki so na sliki 22 prikazani kot razmerje med merjeno maso in izmerjeno gostoto, nekoliko večja masa ne doprinese k zanesljivosti meritve.



Slika 22: Ponovitve merjenja gostote vzorca, kalciniranega na $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

Povprečna vrednost uporabnih rezultatov je po večih meritvah $4,00 \text{ g/cm}^3$, s standardno deviacijo $\pm 0,03 \text{ g/cm}^3$.

Po premisleku sem za splošno merilo primernosti rezultatov vzela standardno deviacijo, ki je praviloma izrazito večja, ko je meritev očitno netočna. Iz tega sledeč sem tudi za vzorec, ki je bil pripravljen na $700 \text{ }^\circ\text{C}$, kot najboljši rezultat vzela tistega z najmanjšo standardno deviacijo in ne povprečja.

ZAKLJUČEK

Obravnavane titanatne nanocевke ustrezajo kristalni strukturi $H_2Ti_nO_{2n+1}$ ($n = 3 - 6$) in se preko metastabilne faze $TiO_2(B)$ do temperature $700\text{ }^{\circ}C$ prekrystalizirajo v anataz in, sodeč po rezultatih helijeve piknometrije, do manjše mere v zametke rutila. Nekalcinirani vzorec in vzorec, kalciniran na $300\text{ }^{\circ}C$, so nanocевke, ki imajo notranji premer $3,5\text{ nm}$, medtem ko se pri višjih temperaturah oblika delcev poruši in nastanejo nanopalčke, ki so tudi močno skrajšane. S spremembo strukture se močno zmanjša tudi specifična površina. Ta je pri nekalciniranem vzorcu ter materialu, kalciniranem na $300\text{ }^{\circ}C$, nad $350\text{ m}^2/g$, medtem ko pri kalcinaciji pri $400\text{ }^{\circ}C$ močno pade na okoli $170\text{ m}^2/g$, kar je posledica strukturne transformacije. Z nadaljnjim višanjem temperature specifična površina enakomerno upada do $50\text{ m}^2/g$ (kalcinacija pri $700\text{ }^{\circ}C$), kar je primerljivo z izhodiščnim materialom TiO_2 Degussa P25.

Gostota neobdelanih nanocevk je $2,86\text{ g/cm}^3$ in postopno raste skladno s spreminjanjem kristalne strukture. Pri $400\text{ }^{\circ}C$ okvirno ustreza gostoti kristalne faze $TiO_2(B)$, pri $600\text{ }^{\circ}C$ gostoti anataza, medtem ko je gostota vzorca, kalciniranega pri $700\text{ }^{\circ}C$, izrazito preko te meje, kar potrjuje ter dopolnjuje XRD rezultate.

Vzorec, kalciniran na $300\text{ }^{\circ}C$, je blizu nekalciniranemu vzorcu v obliki delcev in poroznosti, razlikuje se predvsem v gostoti. Razlog je v dehidraciji vode, ki skrči razmak med plastmi. Prav tako se začne tvoriti $TiO_2(B)$ faza. Sicer sta materiala primerljiva, medtem ko pri višjih temperaturah nastopajo le anatazni delci.

VIRI

Atkins P. W, Clugston M. J., Frazer M. J., Jones R. A. Y, 1997. Kemija: zakonitosti in uporaba, 2. natis, Tehniška založba Slovenije, Ljubljana, str. 66

Bae C., Yoo H., Kim S., Lee K., Kim J., Sung M. M., Shin H., 2008. Template-Directed Synthesis of Oxide Nanotubes: Fabrication, Characterization, and Applications. *Chemistry of Materials*, 20 (3): 756-767

Banfield J. F, Veblen D. R., Smith D. J., 1991. The identification of naturally occurring TiO₂ (B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement. *American Mineralogist*, 76: 343-353

Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73: 373-380

Bavykin D. V., Friedrich J. M., Walsh F. C, 2006. Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications: A review, *Advanced Materials*, 18: 2807-2824

Bavykin D. V., Walsh F. C., 2009. Elongate Titanate Nanostructures and Their Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 8: 977-997

Bavykin D. V., Walsh F. C., 2010. Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications, RSC Nanoscience & Nanotechnology series, RSC Publishing, 1-106

Erjavec B., 2011. Nanostrukturirani kompoziti za litijeve ionske akumulatorje visokih moči, doktorska dizertacija, Univerza v Ljubljani

Fujishima, I., Honda, K., 1972. Photoelectrolysis of water using titanium oxide. *Nature*, 238, 38

Grätzel M., 2001. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414: 338-344

Goldstein J., Newbury D. E., Joy D. C., Lyman C. E., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L. Michael J. R., 2003. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer, 1-2

Greenwood N. N., Earnshaw A., 1998. Chemistry of the elements, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998, 2nd ed., 954-975

Hanaor D. A. H., Sorrell C. C., 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46: 855–874

IUPAC, 1985, Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W, Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniowska T., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity; *Pure and Applied Chemistry*, 57, 4: 603-619

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standard, 41-0192.

Jeršin M., 2012. Študij učinkovitosti TiO₂ nanovlaken v procesu katalitske mokre oksidacije onesnažila bisfenola A, diplomsko delo, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani.

Jones A., Nye J., Greenberg A., 2011. Nantechnoogy in Agriculture and Food Technology, ppt prezentacija, University of Wisconsin-Madison.
<http://ice.chem.wisc.edu/NanoDecisions/PDF/Agriculture.pdf>, 9.1. 3013

Kasuga T. Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K., 1998. Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir*, 14: 3160-3163

Keng Y. H. E., 1969. Air and Helium Pycnometer, *Powder Technology*, 3: 179-180

Kuo H. L., Kuo C. Y., Liu C. H, Cgao J. H, Lina C. H, 2007. A highly active bi-crystalline photocatalyst consisting of TiO₂(B) nanotube and anatase particle for producing H₂ gas from neat ethanol. *Catalysis Letters*, 113, 1-2: 7-12

Lim Y. W. L., Tang Y., Cheng Y. H. and Chen Z., 2010. Morphology, crystal structure and adsorption performance of hydrothermally synthesized titania and titanate nanostructures. *RSC Nanoscale*, 2: 2751–2757

Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M., 2004. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore size and Density, Kluwer Academic Publishers, 2004, 5-49

Lu Y., Barron A. Transmission Electron Microscopy, Connexions Web site.
<http://cnx.org/content/m34523/1.1/>, 5.6.2010

Ma R., Bando Y., Sasaki T., 2003. Nanotubes of lepidocrocite titanates. *Chemical Physics Letters*, 380: 577-582

Marchand R., Brohan L., Tournoux M., 1980. TiO₂(B) A New Form of Titanium Dioxide and the Potassium Octatitanate K₂Ti₈O₁₇. *Materials Research Bulletin*, 15: 1129-1133

Micromeritics, 2011. AccuPyc II 1340 for Windows, Operator's Manual, V1.05, Micromeritics Instrument Corporation

Mindat.org, Mineralogy Database. www.mindat.org, 15.5.2013

Miyauchi M., Tokudome H., 2007. Super-hydrophilic and transparent thin films of TiO₂ nanotube arrays by a hydrothermal reaction. *Journal of Materials Chemistry*, 17: 2095-2100

Morgado Jr. E., de Abreu M. A. S., Pravia O. R. C., Marinkovic B. A., Jardim P. M., Rizzo F. C., Araújo A. S., 2006. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sciences*, 8: 888–900

Morgado Jr. E., de Abreu M. A. S., Moure G. T., Marinkovic B. A., Jardim P. M., Araujo A. S., 2007. Characterization of Nanostructured Titanates Obtained by Alkali Treatment of TiO₂-Anatases with Distinct Crystal Sizes. *Chemistry of Materials*, 19: 665-676

Murn M., 2000. Določanje specifične površine praškastih materialov z uporabo BET metode, diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Nakahira A., Kato W., Tamai M., Isshiki T., Nishio K., Aritani H., 2004. Synthesis of nanotube from a layered $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in a hydrothermal treatment using various titania sources, *Journal of Materials Science*, 39: 4239 – 4245

Poudel B., Wang W. Z., Dames C., Huang J. Y., Kunwar S., Wang D. Z., Banerjee D., Chen G., Ren Z. F., 2005. Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires. *Nanotechnology*, 16: 1935-1940

Roy P., Berger S., and Schmuki P., 2011. TiO_2 Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50: 2904-2939

Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, <http://www.nanotec.org.uk/report/summary.pdf>, 12.1.2013

Saponjic Z. V., Dimitrijevic N. M., Tiede D. M., Goshe A. J., Zuo X., Chen L.X., Barnard A. S., Zapol P., Curtiss L. Rajh T., 2005. Shaping Nanoscale Architecture Through Surface Chemistry. *Advanced Materials*, 17, 8: 965-971

Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., 1998. Principles of Instrumental Analysis, 5. izdaja, Thompson Learning Academic Resource Center, str. 278, 295.

Umek P., Cevc P., Jesih A., Gloter A., Ewels C. P., Arcon D., 2005. Impact of Structure and Morphology on Gas Adsorption of Titanate-Based Nanotubes and Nanoribbons. *Chemistry of Materials*, 17: 5945-5950

Won D. J., Wang C. H., Jang H. K., Choi D. J., 2001. Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO_2 films on structural and optical properties. *Applied Physics A*, 73, 5: 595-600

Yap J., Barron A., Powder X-Ray Diffraction, Connexions Web site. <http://cnx.org/content/m46152/1.2/>, 25.4.2013

Zhang M., Jin Z., Zhang J., Guo X., Yang J., Li W., Wang X., Zhang Z., 2004. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. *Journal of Molecular Catalysis A*, Chemical Volume 217: 203–210